

N° D'ORDRE : AO 8784

T H E S E

PRESENTEE A

L'UNIVERSITE DE NANCY I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES DELLACHERIE

THERMODYNAMIQUE DES DEFAUTS DE STOECHIMETRIE DU PROTOXYDE DE
CUIVRE ETUDIEE A L'AIDE DE MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Soutenue le 27 Octobre 1973 devant la commission d'examen :

MM. M. NICLAUSE

PRESIDENT

M. DODE

X. DUVAL

D. BALESDENT

EXAMINATEURS

N° D'ORDRE : AO 8784

T H E S E

PRESENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JACQUES DELLACHERIE

THERMODYNAMIQUE DES DEFAUTS DE STOECHIMETRIE DU PROTOXYDE DE
CUIVRE ETUDIEE A L'AIDE DE MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Soutenue le 27 Octobre 1973 devant la commission d'examen :

MM. M. NICLAUSE

PRESIDENT

M. DODE

X. DUVAL

D. BALESSENT

EXAMINATEURS

T H E S E

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR EN SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MICHAEL WILSON



THE RESEARCHER HAS BEEN IN CONTACT WITH THE RESEARCHER
ON THE SUBJECT OF THE RESEARCHER'S RESEARCH

27 Octobre 1978

AVANT PROPOS

Le présent travail m'a été proposé par Monsieur D. BALESDENT, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Nancy, et a été effectué au Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Je dois ici remercier mon Maître pour la confiance qu'il m'a manifestée en m'accueillant dans son laboratoire et l'intérêt qu'il m'a témoigné par ses conseils judicieux et son amical soutien aux heures où pointait le découragement.

Je remercie Monsieur le Professeur J. BASTICK, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, de la bienveillante sollicitude dont il a fait preuve à mon égard au cours de mon séjour à l'Ecole.

Je remercie le Centre National de la Recherche Scientifique de l'aide matérielle qu'il m'a accordée tout au long de ce travail.

Il m'est agréable de remercier ici Monsieur M. DODE, Professeur à l'Université de Paris Sud, qui a contribué de façon déterminante, par ses écrits, à éveiller mon goût pour la Thermodynamique, puis m'a parrainé devant le Centre National de la Recherche Scientifique et a accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie Messieurs les Professeurs M. NICLAUSE

Digitized by the Internet Archive
in 2026

et X. DUVAL qui, après m'avoir fait bénéficier de leurs enseignements à l'Ecole, ont accepté de participer à mon jury de Thèse.

Je remercie particulièrement Monsieur le Professeur M. NICLAUSE d'en avoir accepté la présidence.

Je dois une grande reconnaissance à l'ensemble du laboratoire, chercheurs et collaborateurs techniques, pour l'ambiance chaleureuse toujours maintenue entre nous et tout particulièrement à mon ami J. RILLING pour les nombreuses discussions scientifiques enrichissantes que nous avons eues ; que son épouse trouve ici mes remerciements pour l'aide amicale précieuse qu'elle m'a apportée dans la réalisation matérielle de ce mémoire.

Je remercie tous les membres de l'équipe informatique de l'Ecole, qui m'ont aimablement fait bénéficier de leurs conseils et de leur aide, particulièrement Monsieur J. BORDET, Maître de Conférences, Monsieur L. VINCENT et Mademoiselle M. COLIN.

Je remercie le personnel technique de l'Ecole qui, avec compétence et amabilité, m'a si souvent prêté son concours et particulièrement Messieurs E. LITAIZE, G. DELAVEAU et M. STUDER.

Je remercie enfin tous ceux qui m'ont aidé à la réalisation de ce mémoire et tout spécialement ceux qui, malgré des journées fort chargées, n'ont pas hésité à accepter un surcroît de travail.

TABLE DES MATIERES

I

CHAPITRE I

Pages

NON STOECHIMETRIE DU

PROTOXYDE DE CUIVRE

11 - <u>Nature des défauts électroniques et ioniques dans Cu_{2-X}O</u>	1
111 - Modèle de WAGNER	
112 - Modèle de BLOEM	2
1121 - Domaine A	3
1122 - Domaine B	
1123 - Domaine C	
113 - Conclusion	5
12 - <u>Déterminations antérieures</u>	6
121 - Conductivité totale	
1211 - WAGNER et al	
1212 - BÖTTGER	
1213 - BLOEM	
1214 - STECKER	7
1215 - TOTH, KILKSON et TRIVICH	
122 - Mesures liées au nombre de défauts ponctuels	
1221 - WAGNER et HAMMEN	
1222 - O'KEEFFE et MOORE	8
1223 - MROWEC et STOKLOSA	
123 - Conclusion	9

CHAPITRE II

PREPARATION D'ECHANTILLONS DE Cu_{2-X}O

21 - <u>Principe</u>	10
22 - <u>Cuivre utilisé</u>	
23 - <u>Réalisation pratique</u>	
24 - <u>Observation des échantillons préparés et élaboration des échantillons utilisés dans les mesures</u>	11

../..

CHAPITRE III

CONDUCTIVITE TOTALE DE Cu_{2-x}O

31 - <u>Principe</u>	13
32 - <u>Réalisation pratique</u>	
321 - Préparation des alliages	
322 - Contrôle des alliages	14
323 - Montage expérimental	
3231 - Schéma de principe	
3232 - Le tube laboratoire	15
3233 - Réalisation de la cellule	17
3234 - Mesure des températures	
3235 - Montage électrique	
33 - <u>Mesures</u>	18
331 - Conduite des expériences	
332 - Mesures brutes	
34 - <u>Analyse des résultats</u>	19
341 - Résultats bruts	
342 - Représentation en fonction de l'activité du cuivre	20
3421 - Recherche de A, B, C sur les 71 points de mesure	
3422 - Recherche de A, B, C pour $\text{PO}_2 < 10^{-3}$ torr	21
343 - Représentation en fonction de la pression d'oxygène	
35 - <u>Comparaison avec les déterminations antérieures</u>	22
351 - Etat des échantillons	23
352 - Nature des contacts électriques	
353 - Conductivité de surface	
354 - Les anomalies vers 10^{-3} - 10^{-4} torr	24
355 - Conclusion	
36 - <u>Interprétation</u>	25

CHAPITRE IV

CONDUCTIVITE IONIQUE DE $\text{Cu}_{2-\text{X}}\text{O}$

41 - <u>Conductivité ionique vers 400°C</u>	26
411 - Principe	
412 - La cellule de HEBB	28
413 - Préparation des produits	30
4131 - Bromure cuivreux	
4132 - Protoxyde de cuivre	31
414 - Appareillage	
415 - Mesures préliminaires : conductivité de CuBr	
416 - Mesures	
4161 - Conduite des expériences	
4162 - Mesures brutes	33
417 - Analyse des résultats	
4171 - Première méthode	
4172 - Deuxième méthode	34
4173 - Troisième méthode	
4174 - Conclusion	35
418 - Discussion	
42 - <u>Conductivité ionique de $\text{Cu}_{2-\text{X}}\text{O}$ vers 800°C</u>	36
421 - Principe	
4211 - Analyse selon la théorie de WAGNER	37
4212 - Application au protoxyde de cuivre	38
422 - Réalisation pratique	
4221 - Appareillage	
4222 - Cellules de mesure	
423 - Mesures	
4231 - Conduite des expériences	
4232 - Conductivité de la zircone	39
424 - Mesures brutes	40
425 - Analyse des résultats	
4251 - Variation de la conductivité ionique en fonction de l'activité du cuivre ou de l'oxygène à température constante	41

4252 - Variation de la conductivité ionique et du coefficient d'autodiffusion du cuivre dans le protoxyde en fonction de la température	45
426 - Comparaison avec les mesures antérieures	48
4261 - Coefficient d'autodiffusion du cuivre dans Cu_{2-X}O	
4262 - Nombre de transport ionique	
427 - Conclusion	50

CHAPITRE V

GRANDEURS DE FORMATION ET CONCENTRATION DES DÉFAUTS

51 - <u>Mobilité des défauts</u>	52
511 - Mobilité des défauts ioniques	
512 - Mobilité des défauts électroniques	
52 - <u>Enthalpies de formation et de migration</u>	53
521 - Enthalpie de formation de la paire (V'_{Cu} $h^{\bullet}$)	
522 - Enthalpie de formation des lacunes V_{Cu}	54
523 - Enthalpies de migration des lacunes V'_{Cu} et V_{Cu}	55
53 - <u>Entropie de formation et concentration des défauts</u>	56
54 - <u>Résumé</u>	57

CHAPITRE VI

CONCLUSION GENERALE

60

ANNEXE I

TABEAU I	61
TABEAU II	62
TABEAU III	63
TABEAU VII	64
TABEAU VIII	65
TABEAU IX	66
TABEAU X	67

BIBLIOGRAPHIE

68

NOTATIONS

a_{Cu}	activité du cuivre
$\text{\AA}$	angström = 10^{-10} m
Atm	Atmosphère = 101325 N m^{-2}
cal	calorie = 4,184 J
D	coefficient de diffusion en volume
D_s	coefficient de diffusion en surface
e	charge électrique élémentaire = $1,6021 \times 10^{-19}$ C
e'	électron libre
E	chute de tension électrique entre les faces d'un échantillon de protoxyde
η	potentiel électrochimique
F	Faraday = 96487 C
g	potentiel chimique
g°	potentiel chimique standard
ΔH	enthalpie de réaction
ΔH_d	enthalpie de diffusion
ΔH_f	enthalpie de formation
ΔH_m	enthalpie de migration

h	trou d'électron
I	intensité électrique
j	flux électrique
J	flux de particules
Ln , Log	logarithme népérien
$\log, \log_{10}$	logarithme décimal
$\frac{1}{M}$	logarithme népérien de 10 = 2,30259
μ	mobilité
n	concentration volumique des électrons libres
$\emptyset$	zéro
P	concentration volumique des trous d'électrons
P_{O_2}	pression partielle d'oxygène
$P_{O_2}^*$	pression d'oxygène à l'équilibre $\text{Cu}/\text{Cu}_{2-x}\text{O}$
ϕ	potentiel électrique
R	constante des gaz parfaits
σ	conductivité électrique
σ_{ion}	conductivité ionique
σ_{tot}	conductivité électrique totale
t	nombre de transport

T	température
Torr	101325/760 N m^{-2}
V	chute de tension électrique entre les bornes des cellules
V'_{Cu}	lacune d'ion Cu^+
V_{Cu}	lacune d'ion Cu^+ ayant piégé un trou électronique
V_{O}^*	lacune d'ion O^-
x	$-\text{Log } a_{\text{Cu}}$
X	nombre de moles de défauts de cuivre par mole de protoxyde

CHAPITRE I

NON STOECHIMETRIE DU PROTOXYDE DE CUIVRE

Le protoxyde de cuivre présente un écart à la stoechiométrie que nous décrirons par la formule Cu_{2-X}O où X peut être positif ou négatif. Le rapport $(2 - X)$ du nombre d'atomes de cuivre à celui d'oxygène varie constamment en fonction du potentiel chimique du cuivre ou de l'oxygène respectivement, dans tout le domaine d'existence de la phase protoxyde. Ce domaine d'existence est limité d'un côté par l'équilibre avec le cuivre et de l'autre par l'équilibre avec l'oxyde cuivrique CuO .

11. Nature des défauts électroniques et ioniques dans Cu_{2-X}O

On sait que dans les composés ioniques à l'état solide, le transport de matière ou d'électricité est directement fonction des concentrations des défauts ioniques et électroniques présents dans ces solides.

La détermination de la nature de ces défauts peut donc aboutir à l'aide de mesures de conductivité électrique de deux ordres :

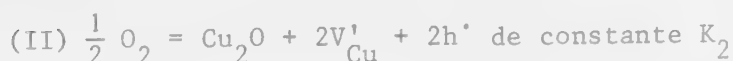
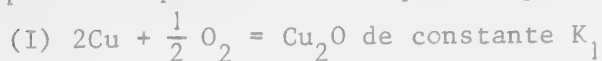
a) La connaissance de la conductivité totale dans tout le domaine d'existence de la phase Cu_{2-X}O ; cette conductivité étant, du fait des mobilités relatives des ions et des défauts électroniques, due entièrement à ces derniers, renseigne sur l'importance relative des porteurs $h^{\bullet}$ (trous libres) et $e^{\bullet}$ (électrons libres) entraînant une conductivité de type p ou n respectivement.

b) La connaissance de la diffusion ionique nous donnera l'importance relative des défauts ioniques prédominants, précisant par là la nature exacte de la non stoechiométrie du protoxyde de cuivre.

11.1. Modèle de WAGNER

Dès 1933 WAGNER (1) a proposé un modèle permettant d'interpréter de façon satisfaisante ses mesures de conductivité totale. Il considère la formation de lacunes V'_{Cu} , défauts de cation chargés négativement par rapport au réseau, la neutralité électrique étant rétablie par la formation conjointe de trous électroniques positifs $h^{\bullet}$ | Nous utilisons ici la notation de KRÖGER (2) |.

Les éléments constitutifs de l'oxyde et les lacunes sont reliés entre eux par les équilibres chimiques ou pseudo-chimiques :



A ces relations il joint l'équation d'électroneutralité

$$(V'_{\text{Cu}}) = p$$

où (V'_{Cu}) et p représentent respectivement les concentrations en lacunes V'_{Cu} et en trous libres $h^{\bullet}$.

On en déduit alors

$$p = (V'_{Cu}) = K_2^{1/4} P_{O_2}^{1/8} = \left| \frac{K_2}{K_1} \right|^{1/4} a_{Cu}^{-1/2}$$

où P_{O_2} et a_{Cu} sont respectivement la pression partielle d'oxygène et l'activité du cuivre correspondant à l'équilibre de $Cu_{2-X}O$.

En fait ce modèle s'avérera rapidement insuffisant pour interpréter certaines expériences complémentaires.

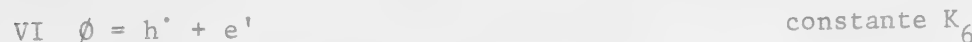
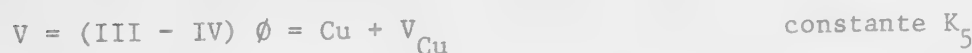
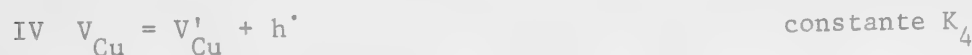
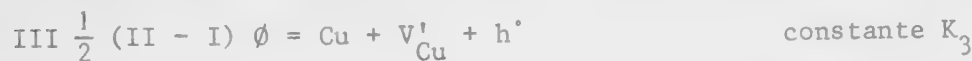
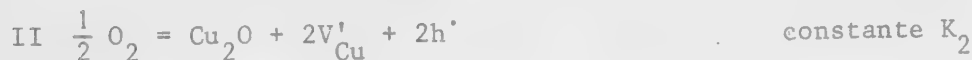
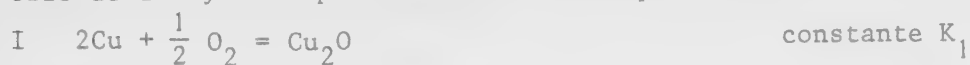
Le traitement complet des équilibres de défauts envisageables dans $Cu_{2-X}O$ est dû à BLOEM (3).

112. Modèle de BLOEM

Il est applicable à tous les oxydes non stoechiométriques lacunaires.

Il tient compte essentiellement de défauts en équilibre électrique local avec le réseau V_{Cu} , de défauts chargés respectivement d'une charge élémentaire positive ou négative V'_O et V'_{Cu} et de défauts électroniques positifs ou négatifs h' trous libres et e' électrons libres.

Les équilibres thermodynamiques entre ces défauts et les éléments constitutifs de l'oxyde respectivement O et Cu peuvent s'écrire :



Désignant par (V_{Cu}) , (V'_{Cu}) , (V'_O) , n , p les concentrations respectives des défauts V_{Cu} , V'_{Cu} , V'_O , e' , h' , nous ajouterons l'équation de neutralité électrique

$$(V'_{Cu}) + n = (V'_O) + p$$

Nous avons alors six relations indépendantes liant huit variables (V_{Cu}) , (V'_{Cu}) , (V'_O) , n , p , T , a_{Cu} , P_{O_2} où T est la température, a_{Cu} l'activité du cuivre et P_{O_2} la pression partielle d'oxygène.

La composition, correspondant à une valeur de X , est alors une fonction de deux variables indépendantes par exemple T et a_{Cu}

$$X = f(T, a_{Cu})$$

La résolution complète du système est possible ; cependant une bonne représentation approchée des variations isothermes des différentes concentrations en fonction de l'activité du cuivre ou de la pression partielle d'oxygène, peut être donnée dans le cadre de la méthode de BROUWER (4) qui consiste à distinguer dans le domaine d'existence de la phase considérée plusieurs "sous domaines" où la condition de neutralité électrique est dominée par l'égalité de deux concentrations en défauts.

Les domaines ainsi définis sont susceptibles d'être au nombre de trois pour Cu_{2-X}O . Nous les envisagerons successivement pour des pressions d'oxygène à l'équilibre décroissantes soit encore pour des activités du cuivre croissantes.

1121. Domaine (A) - $(V'_{\text{Cu}}) = p$

$$(V_{\text{Cu}}) = \frac{K_2^{1/2}}{K_4} P_{\text{O}_2}^{1/4} = \left| \frac{K_2}{K_1} \right|^{1/2} \frac{1}{K_4} a_{\text{Cu}}^{-1}$$

$$(V'_{\text{Cu}}) = p = K_2^{1/4} P_{\text{O}_2}^{1/8} = \left| \frac{K_2}{K_1} \right|^{1/4} a_{\text{Cu}}^{-1/2}$$

$$(V_{\text{O}}) = \frac{K_7 K_4}{K_2^{3/4}} P_{\text{O}_2}^{-3/8} = \left| \frac{K_1}{K_2} \right|^{3/4} K_7 K_4 a_{\text{Cu}}^{3/2}$$

$$n = \frac{K_6}{K_2^{3/4}} P_{\text{O}_2}^{-1/8} = K_6 \left| \frac{K_1}{K_2} \right|^{1/4} a_{\text{Cu}}^{1/2}$$

1122. Domaine (B) - $(V'_{\text{Cu}}) = (V_{\text{O}})$

$$(V_{\text{Cu}}) = \frac{K_2^{1/2}}{K_4} P_{\text{O}_2}^{1/4} = \left| \frac{K_2}{K_1} \right|^{1/2} \frac{1}{K_4} a_{\text{Cu}}^{-1}$$

$$(V'_{\text{Cu}}) = (V_{\text{O}}) = K_7 \frac{K_4^{1/2}}{K_2^{1/4}} P_{\text{O}_2}^{-1/8} = K_7 \left| \frac{K_1}{K_2} \right|^{1/4} K_4^{1/2} a_{\text{Cu}}^{1/2}$$

$$p = \frac{K_2^{3/4}}{K_4^{1/2} K_7} P_{\text{O}_2}^{3/8} = \frac{K_2^{3/4}}{K_4^{1/2} K_1^{1/4} K_7} a_{\text{Cu}}^{-3/2}$$

$$n = \frac{K_6}{K_7} \frac{K_4^{1/2}}{K_2^{3/4}} P_{\text{O}_2}^{-3/8} = \frac{K_6}{K_7} \frac{K_1^{1/4} K_4^{1/2}}{K_2^{3/4}} a_{\text{Cu}}^{3/2}$$

1123. Domaine (C) - $(V_{\text{O}}) = n$

$$(V_{\text{Cu}}) = \frac{K_2^{1/2}}{K_4} P_{\text{O}_2}^{1/4} = \left| \frac{K_2}{K_1} \right|^{1/2} \frac{1}{K_4} a_{\text{Cu}}^{-1}$$

$$(V_O^\bullet) = n = \left| \frac{K_7 K_6 K_4}{K_2} \right|^{1/2} P_{O_2}^{-1/4} = \left| \frac{K_7 K_6 K_4 K_1}{K_2} \right|^{1/2} a_{Cu}$$

$$(V_{Cu}^\bullet) = \left| \frac{K_7 K_4}{K_6} \right|^{1/2}$$

$$P = \left| \frac{K_2 K_6}{K_7 K_4} \right|^{1/2} P_{O_2}^{1/4} = \left| \frac{K_2 K_6}{K_7 K_4 K_1} \right|^{1/2} a_{Cu}^{-1}$$

Les variations qualitatives du logarithme des concentrations des différents défauts dans ces trois domaines sont représentés par la figure 1.

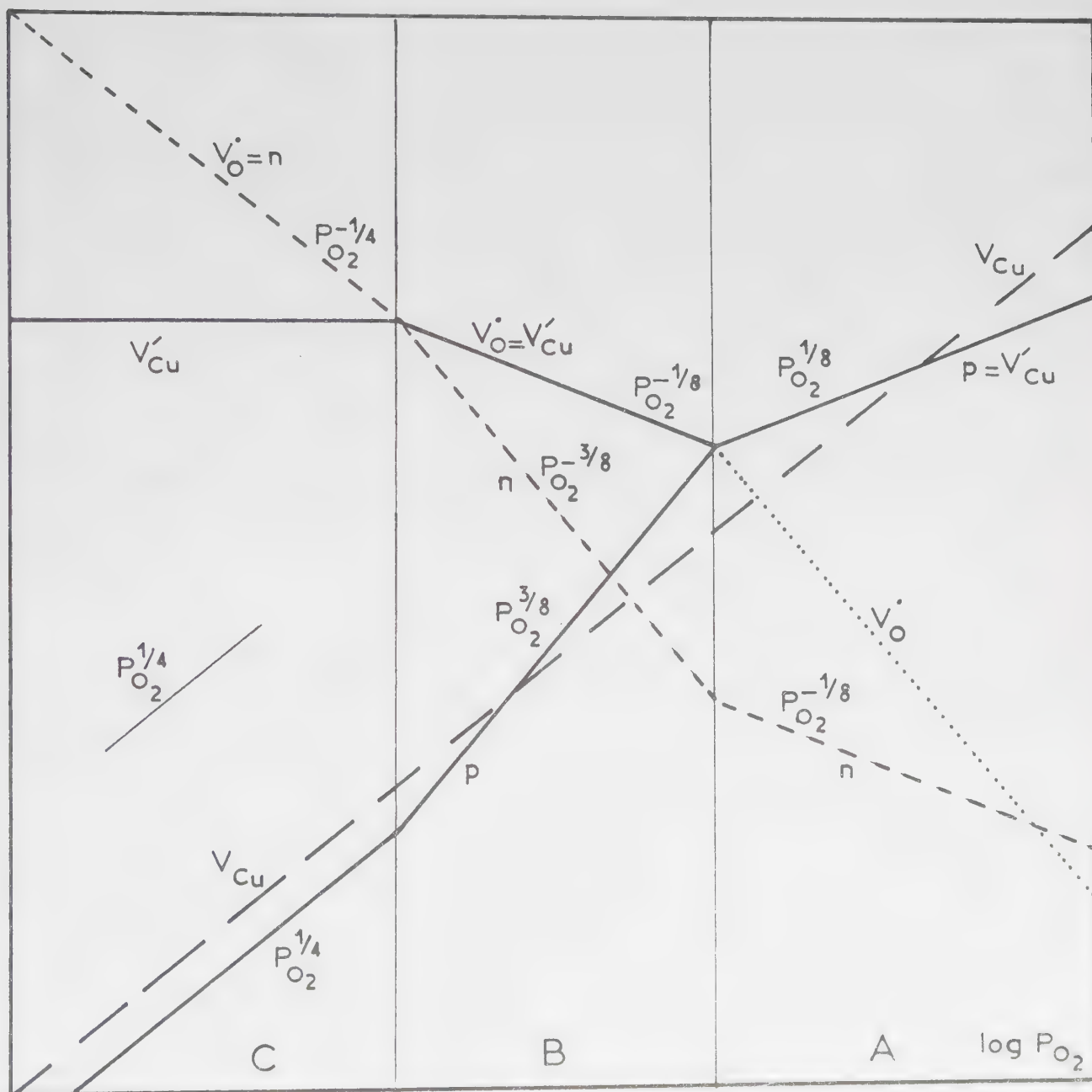


FIGURE 1

Variation isotherme du logarithme des concentrations en défauts dans $Cu_2 - X^{II}$ en fonction du logarithme de la pression d'oxygène.

La conductivité électrique est proportionnelle en première approximation à la concentration p ou n du défaut électronique prédominant. La conductivité ionique varie linéairement avec les concentrations en défauts ioniques. La figure 2 représente en échelles arbitraires ces conductivités en fonction de la pression d'oxygène en équilibre avec l'oxyde ou de l'activité du cuivre.

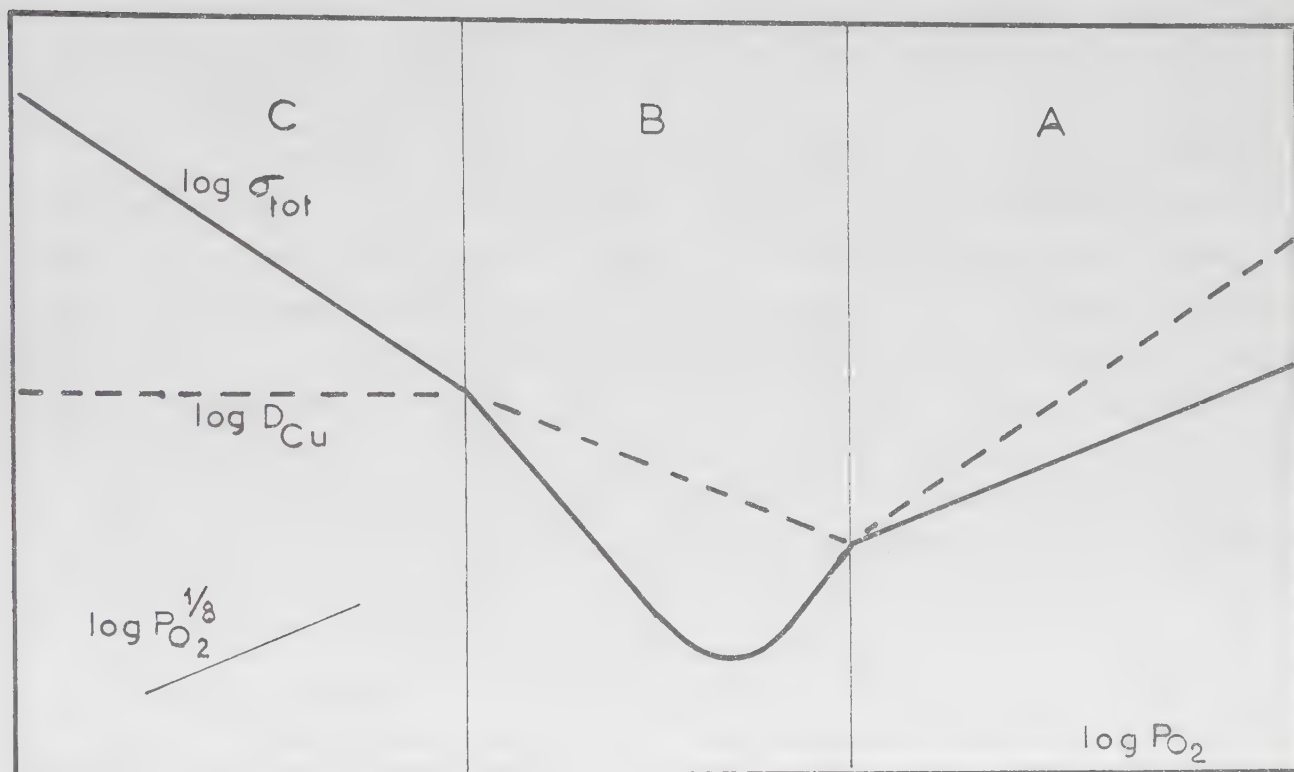


FIGURE 2

Variation isotherme de la conductivité électrique totale et du coefficient d'autodiffusion du cuivre dans Cu_{2-x}O en fonction de la pression d'oxygène (unités arbitraires).

113. Conclusion

Le modèle de BLOEM permet de décrire tous les aspects possibles de la non stoechiométrie de Cu_{2-x}O . Les travaux expérimentaux doivent permettre de préciser où se situent les limites d'existence de la phase protoxyde côté cuivre et côté oxyde cuivrique par rapport aux frontières des domaines A, B, C définis plus haut et d'évaluer l'importance relative des différents défauts.

12. Déterminations antérieures.

De nombreux auteurs ont étudié la conductivité, la diffusion ou l'importance quantitative des défauts dans Cu_{2-X}O (5) (6) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16) (17).

Nous donnerons succinctement les déterminations principales qui ont constitué des étapes importantes dans la connaissance de ce matériau, qu'elles soulèvent ou résolvent des problèmes.

121. Conductivité totale.

1211. C. WAGNER et al

Les premières mesures de la variation de la conductivité totale du protoxyde de cuivre sont dues à DUNWALD et WAGNER (5) (36) GUNDERMANN, HAUFFE et WAGNER (6). Les mesures entreprises entre 700°C et 1000°C montrent une conductivité totale sensiblement proportionnelle à la puissance $\frac{1}{7}$ de la pression d'oxygène en équilibre avec l'oxyde pour des pressions d'oxygène comprises entre 10^{-2} torr et celles supérieures correspondant à l'équilibre de phase $\text{Cu}_{2-X}\text{O} - \text{CuO}$. Les résultats à plus basses pressions, irreproductibles, sont qualifiés "anormaux" par les auteurs. La puissance $\frac{1}{7}$ de la pression d'oxygène est interprétée par les auteurs comme une conductivité due essentiellement aux trous libres et correspond au domaine A défini précédemment.

1212. BÖTTGER

Les résultats de BÖTTGER (7) sont comparables à ceux de WAGNER du moins qualitativement puisque les conductivités mesurées par ce ~~deuxième~~ auteur sont toutes choses égales par ailleurs, dix fois plus faibles que celles mesurées par WAGNER et al | Il est à noter d'ailleurs qu'il subsiste une ambiguïté puisque les résultats de BÖTTGER reportés plus tard par STECKER (9) se retrouvent multipliés par dix|.

BÖTTGER remarque comme WAGNER une décroissance rapide de la conductivité pour des pressions d'oxygène inférieures à 10^{-2} torr puis une conductivité pratiquement constante à des pressions plus basses (fig. 12). L'interprétation qu'il donne de ces résultats est l'existence d'une zone de conductivité intrinsèque - c'est à dire une zone où n et p sont très voisins - ce qui dans la description que nous avons développée correspond au domaine (B) des équilibres entre défauts.

1213. BLOEM

Ce sont les mesures de BÖTTGER jointes à des mesures d'absorption optique pour déterminer les enthalpies des réactions de formation décrites en 112 qui ont amené BLOEM (2) à développer le modèle décrit dans ses grandes lignes en 1121, 1122, 1123 et illustré par les figures 1 et 2. Il a effectué à partir de ce modèle le calcul des concentrations de défauts ; cependant plusieurs des constantes d'équilibre correspondant à 111 ont été calculées à partir d'hypothèses ne reposant

sur aucune expérimentation et leurs valeurs ne sont de ce fait connues qu'à au moins une puissance de 10 près. Les calculs de BLOEM prévoyaient l'existence des domaines (A) et (B).

1214. STECKER

K. STECKER (9) a repris le travail de BÖTTGER, analysant les causes d'erreur dans les résultats de son prédécesseur et a déterminé une conductivité totale de Cu_{2-x}O variant entre 700°C et 1000°C - pour des pressions $P_{\text{O}_2} > 10^{-4}$ torr - comme la puissance $\frac{1}{n}$ de P_{O_2} avec $8,3 < n < 8,6$ confirmant à nouveau la conductivité de type p pour le protoxyde de cuivre dans la partie de son domaine d'existence voisine de la limite de phase $\text{Cu}_{2-x}\text{O} - \text{CuO}$.

1215. TOTH KILKSON et TRIVICH

TOTH KILKSON et TRIVICH (11) ont entrepris des mesures similaires sur des échantillons monocristallins de protoxyde de cuivre jusqu'à des pressions d'oxygène inférieures à 10^{-5} torr dans un domaine de température de 600°C à 1000°C. Les mesures confirment l'existence du domaine (A) à la limite de phase $\text{Cu}_{2-x}\text{O}/\text{CuO}$; pour des pressions d'oxygène comprises entre 10^{-2} et 10^{-5} torr ils observent un minimum très accusé de la conductivité du domaine (B), prévu par BLOEM tandis que les mesures à très basse pression d'oxygène ne peuvent recevoir d'interprétation. Il faut noter par ailleurs que ZIRIN et TRIVICH (18) effectuant des mesures du pouvoir thermoélectrique de Cu_{2-x}O en fonction de la température et de la composition ont trouvé pour ce phénomène une variation correspondant à un conducteur de type p avec $Q = kP_{\text{O}_2}^{1/n}$ où $6,5 < n < 13,7$ valeur moyenne, $n_m = 8$ incompatible avec les résultats précédents de leur équipe.

N.B. La surface du domaine d'existence de Cu_{2-x}O concernée par les mesures précédentes est représentée sur la figure (3) où les limites de phase de Cu_{2-x}O ont été tracées d'après les grandeurs de formation de Cu_{2-x}O et Cu_2O reportées dans les JANAF Thermochemical tables.

122. Mesures liées au nombre de défauts ponctuels

1221. WAGNER et HAMMEN

WAGNER et HAMMEN (14) ont déterminé par analyse chimique d'échantillons trempés, l'importance du défaut en cuivre en fonction de la pression d'oxygène de préparation dans la zone du domaine d'existence de Cu_{2-x}O voisine de l'équilibre $\text{Cu}_{2-x}\text{O} - \text{CuO}$. La variation du déficit en cuivre a été trouvée proportionnelle à $P_{\text{O}_2}^{1/5}$; cette variation indique, dans le modèle de BLOEM, la prédominance des défauts V_{Cu} dont la concentration est proportionnelle à $P_{\text{O}_2}^{1/4}$ alors que WAGNER l'avait interprétée en appliquant aux défauts ionisés la théorie de DEBYE et HÜCKEL.

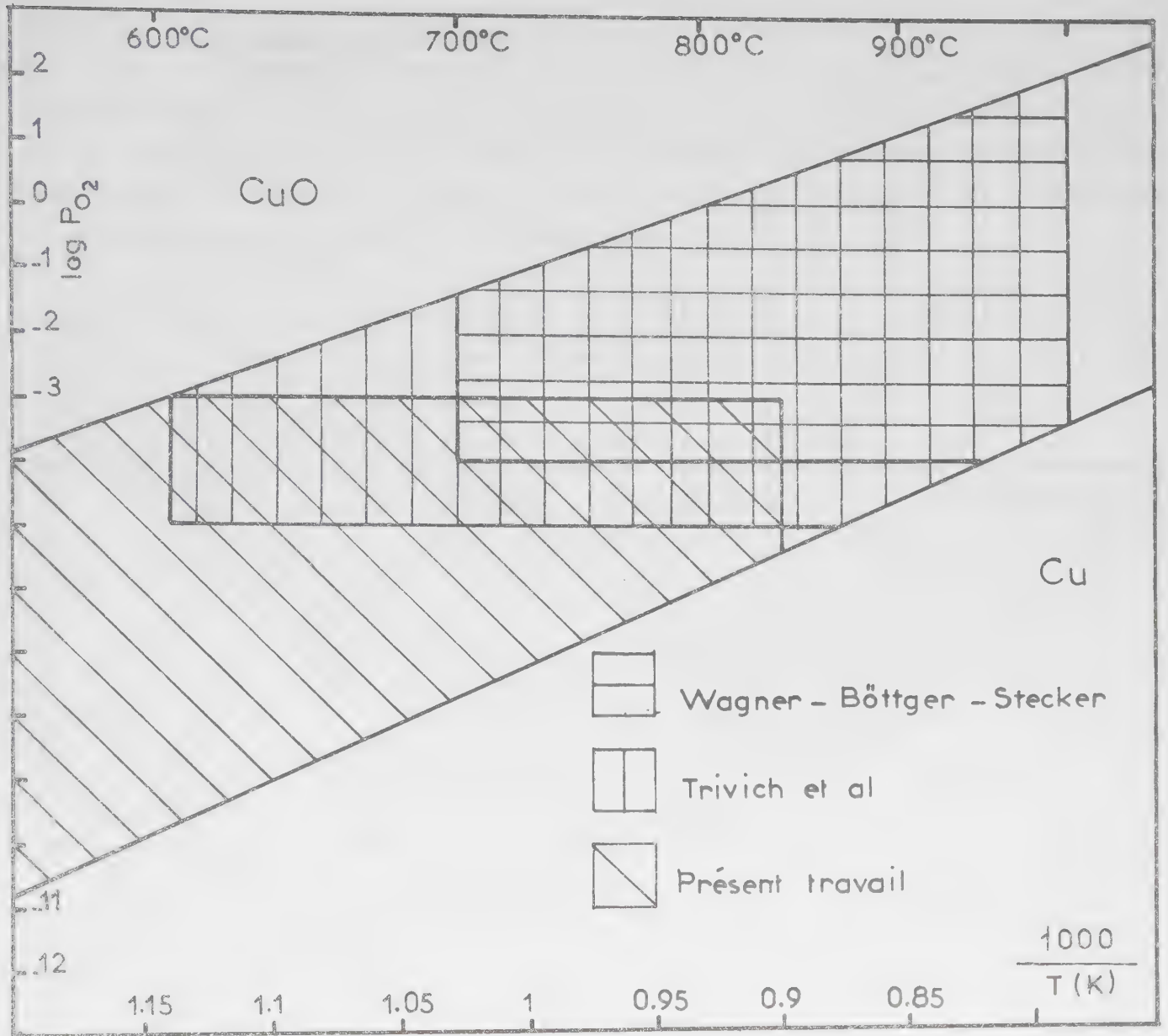


FIGURE 3

Parties du domaine d'existence de $Cu_{2-X}O$ dans lesquelles ont été menées les mesures de conductivité électrique totale citées.

1222. O'KEEFFE et MOORE

O'KEEFFE et MOORE (15) ont entrepris la détermination du déficit en cuivre par thermogravimétrie et en ont déduit une variation du déficit en cuivre sensiblement proportionnelle à $P_{O_2}^{1/4}$.

1223. MROWEC et STOKLOSA

MROWEC et STOKLOSA (16) (17) ont déduit le coefficient d'autodiffusion du cuivre dans $Cu_{2-x}O$ de l'étude de la cinétique d'oxydation du cuivre dans le cadre de la théorie de l'oxydation de WAGNER. Le coefficient, directement fonction des concentrations de défauts a été trouvé proportionnel à $P_{O_2}^{1/4}$ confirmant une fois de plus la prédominance des défauts V_{Cu} à la limite de phase $Cu_{2-x}O - CuO$.

N.B. De la même façon que pour les mesures liées au nombre de défauts électroniques, la part du domaine d'existence de la phase $Cu_{2-x}O$ concernée par les mesures précédentes est représentée par la figure 4.

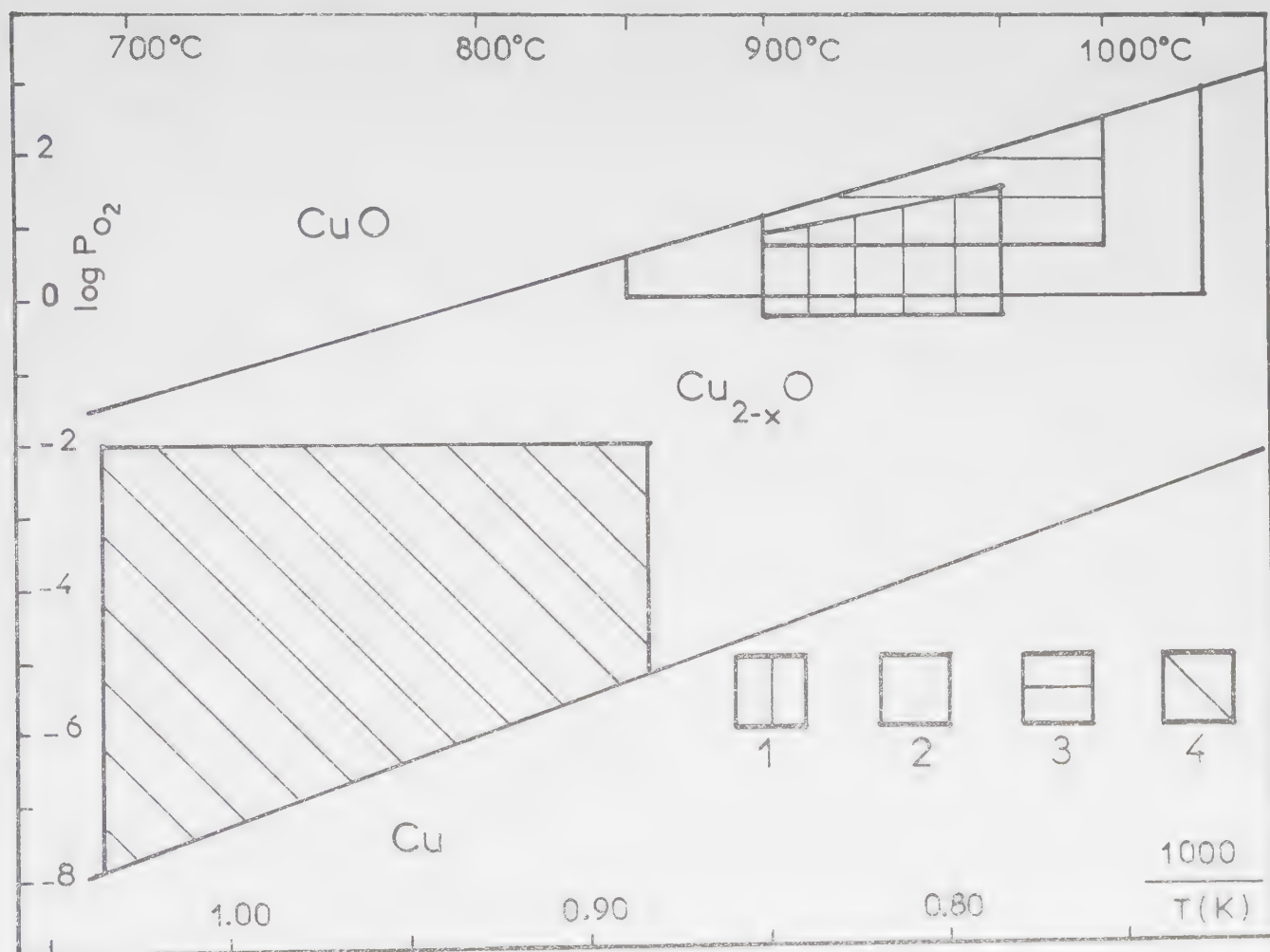


FIGURE 4

Parties du domaine d'existence du $Cu_{2-x}O$ dans lesquelles ont été menées les mesures de coefficient de diffusion ou d'écart à la stoechiométrie citées.

1 - WAGNER

2 - MOORE

3 - MROWEC

4 - Présent

123. Conclusion

Il ressort de ce que nous venons d'exposer que la nature de la non stoechiométrie du protoxyde cuivreux restait encore mal connue. En particulier, la nature des défauts ponctuels prédominants n'avait pu être établie dans tout son domaine d'existence, le domaine voisin de la limite de phase $\text{Cu} - \text{Cu}_{2-X}\text{O}$ étant pratiquement inconnu. On ne pouvait préciser si à l'instar de CoO ou ZnO (semi-conducteurs respectivement p et n) la nature de la semi-conductivité restait identique dans tout le domaine d'existence ou si comme dans le cas de PbS , par exemple, il existait plusieurs domaines où la nature de non stoechiométrie soit différente (défaut ou excès de métal) entraînant des conductivités de types différents.

Nous avons donc pensé qu'il était très souhaitable d'étendre le domaine de mesures vers les basses pressions d'oxygène et si possible avec des méthodes nouvelles.

Nous avons ainsi développé un procédé original pour fixer le potentiel chimique des éléments dans le protoxyde (à l'aide d'alliage or-cuivre) afin de mesurer la conductivité totale.

Nous avons également décrit et réalisé une extension de la méthode préconisée par HEBB et WAGNER pour isoler la conductivité ionique de l'oxyde.

CHAPITRE II

PREPARATION D'ECHANTILLONS DE Cu_{2-X}O

21. Principe

Nous utilisons une méthode voisine de celle préconisée par TOTH, KILKSON et TRIVICH (19) pour obtenir des plaques monocristallines de grande surface. Cette préparation se fait par oxydation directe de cuivre par l'air atmosphérique suivie d'un recuit permettant de faire grossir les cristaux.

Le protoxyde de cuivre est en équilibre thermodynamique avec l'oxyde cuivrique CuO dans l'air sous la pression normale à la température de 1020°C .

Par ailleurs Cu_{2-X}O et Cu forment un eutectique à 1065°C .

L'oxydation doit donc être conduite entre 1020°C et 1065°C .

22. Cuivre utilisé

Le cuivre que nous avons utilisé est du cuivre en barreaux de deux provenances

- cuivre électrolytique à 99,99 %
- cuivre spectroscopiquement pur à 99,9999 % fourni par la société NUCLEOFRANCE

23. Réalisation pratique

Des disques de cuivre de 1 cm de diamètre et quelques millimètres d'épaisseur sont placés sur une plaque de platine dans un tube de porcelaine occupant l'espace annulaire d'un four ADAMEL, système CHEVENARD-JOUMIER et relié à une station de vide. On réalise un vide de 10^{-5} torr dans l'enceinte (trajet AB de la figure 5) puis le four est porté à la température de 1040°C . Lorsque la température est bien fixée, le tube de porcelaine est ouvert à l'air (trajet BC de la figure 5) et on attend la complète oxydation de l'échantillon avant de le porter à une température de 1100 à 1150°C pour faire grossir les cristaux (trajet CD de la figure 5).

La phase d'oxydation requiert quinze jours pour des échantillons de 3mm d'épaisseur de cuivre électrolytique et trois semaines à un mois pour des échantillons de même épaisseur de cuivre spectroscopiquement pur ; cette différence peut être due à l'existence d'un plus grand nombre de germes d'oxyde dans le premier type d'échantillon.

Le recuit dure une semaine.

Le refroidissement se fait en plusieurs étapes. L'échantillon est d'abord mis sous vide primaire (trajet DE figure 5), refroidi jusqu'à 700°C (trajet EF) puis mis sous vide secondaire (trajet FG) et refroidi jusqu'à 500°C (trajet GH). Il est ensuite trempé dans l'air à partir du point H. Cette méthode de refroidissement lent (trajet DEFGH) permet de maintenir l'échantillon le plus longtemps possible dans le domaine de stabilité du protoxyde évitant par là des dislocations dues à un refroidissement brutal de 1130°C à la température ambiante et la formation d'une couche superficielle importante d'oxyde cuivrique.

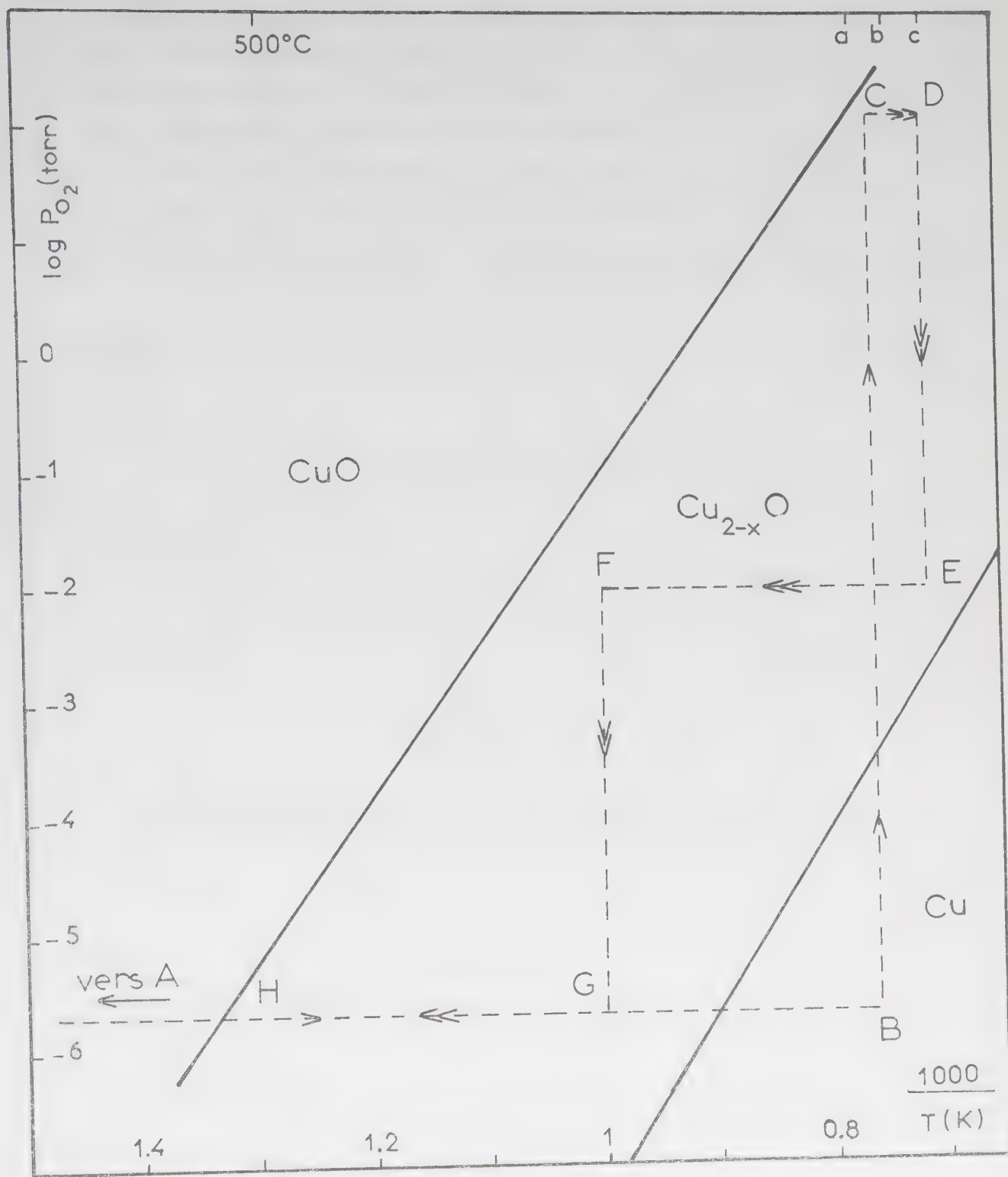


FIGURE 5

Cycle thermique de préparation du protoxyde (a - 1020°C , b - 1065°C , c - 1130°C).

24. Observation des échantillons préparés et élaboration des échantillons utilisés dans les mesures.

Les échantillons préparés de la manière décrite précédemment sont recouverts d'une couche très mince d'oxyde cuivrique dont on les débarrasse par abrasion à l'aide de papier métallographique. La couleur rouge rubis du protoxyde apparaît immédiatement. Nous n'avons pas obtenu de monocristaux mais un assemblage compact de gros cristaux de plusieurs mm^2 de section, ceci sans doute à cause de l'épaisseur des échantillons préparés par rapport à ceux de TOTH KILKSON et TRIVICH (rapport de 1 à 10 environ). Ces échantillons présentent comme l'ont remarqué les auteurs précédents une faille (figure 6) indiquant que le coefficient de diffusion du cuivre dans Cu_2O

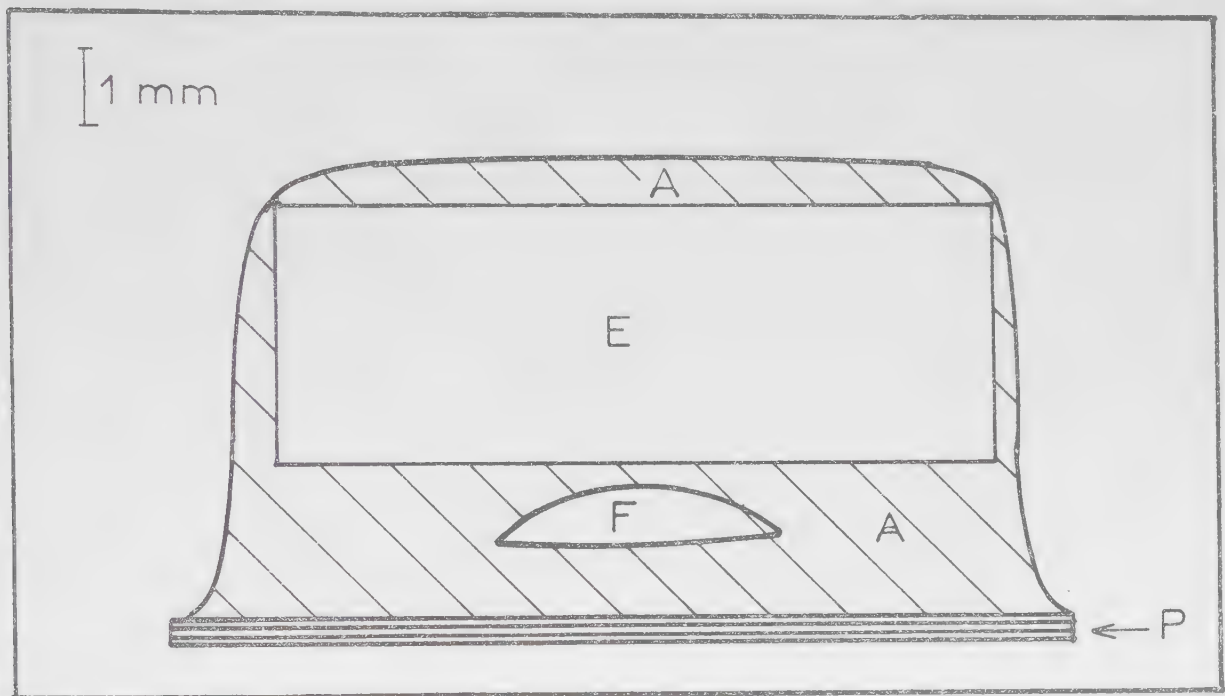


FIGURE 6

Coupe schématique d'un échantillon.

(E - partie conservée, A - partie abrasée, F - faille, P - plaque de platine)

est nettement plus important que celui de l'oxygène. La formation de cette faille est visible à travers l'espace annulaire du four pendant la préparation de l'échantillon légèrement translucide au dessus de 1000°C .

Cette zone est éliminée (figure 6) en même temps que la partie de l'échantillon restée proche du platine. Un calcul approché par l'équation de GRUBE (20) et à l'aide du coefficient d'hétérodifusion du platine dans le cuivre déterminé par KUBATSCHEVSKI et EBERT (21) montre que la concentration en platine dans le cuivre à 0,3 mm de l'interface Pt-Cu serait de l'ordre de 10^{-6} au bout de 1 mois. Par analogie on peut penser que l'élimination sur deux millimètres d'épaisseur de la partie du bloc préparé la plus proche du platine nous garantit l'absence de traces de ce métal dans notre échantillon de mesure.

En définitive nous obtenons des échantillons cylindriques de protoxyde pur très compacts d'une épaisseur de 2 à 4 mm, d'une section de 0,70 à 0,75 cm² et formés de quelques gros cristaux.

CHAPITRE III

CONDUCTIVITE TOTALE DE Cu_{2-x}O 31. Principe

Comme nous l'avons vu plus haut, les propriétés du protoxyde sont mal connues, voire inconnues, dans un grand domaine voisin de l'équilibre de phase $\text{Cu} - \text{Cu}_{2-x}\text{O}$ figure 3. Imposer la composition des échantillons étudiés par contrôle de la phase gazeuse serait particulièrement délicat dans ce domaine où les pressions partielles d'oxygène sont très faibles (10^{-11} torr $< P_{\text{O}_2} < 10^{-3}$ torr). Par ailleurs, ainsi que nous l'avons remarqué lors de la préparation des échantillons la mise en équilibre du protoxyde se fait principalement par diffusion du cuivre. Nous avons donc pensé imposer la composition du protoxyde par contact avec des alliages où l'activité du cuivre soit bien connue et nous avons choisi les alliages or-cuivre dont les grandeurs thermodynamiques de mélange ont été déterminées avec précision (22) pour réaliser des cellules schématisées comme l'indique la figure 7.

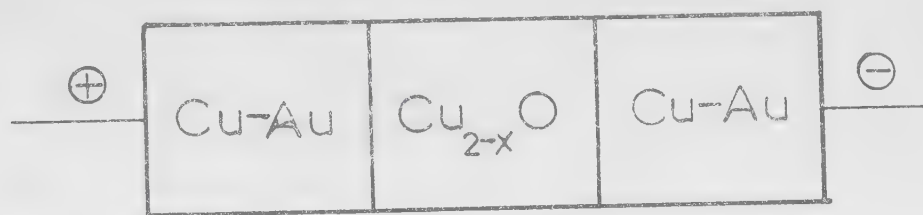


FIGURE 7

Schéma de la cellule de Mesure.

32. Réalisation pratique321. Préparation des alliages.

Les alliages ont été préparés par fusion de cuivre ⁶ⁿ et d'or fin fourni par le Comptoir des cendres et métaux précieux. La qualité essentielle que doivent présenter les alliages est leur homogénéité comme l'a montré BALESDENT (22) (23) ; cette qualité est évidemment nécessaire pour que l'activité du cuivre y soit bien définie et dans le cadre de l'étude que nous entreprenons, il est clair qu'une différence de composition entre les interfaces $\text{Au} - \text{Cu}$ (anode)/ Cu_{2-x}O et $\text{Cu}_{2-x}\text{O}/\text{Au} - \text{Cu}$ (cathode) entretiendrait dans l'échantillon un gradient de potentiel chimique donc de composition qui rendrait toute mesure inexploitable.

La préparation est effectuée dans des creusets cylindriques de graphite qui garantissent la non oxydation du cuivre. Le creuset contenant les éléments de l'alliage est introduit dans une gaine de mullite imperméable occupant l'espace annulaire d'un four en position verticale et reliée par soudure mullite pyrex à une station de vide.

L'enceinte de préparation ainsi constituée est mise sous vide de 10^{-5} torr environ puis portée à la température de 1000°C pour assurer la fusion.

Celle-ci réalisée on remplit la gaine d'Argon U en légère surpression par rapport à la pression atmosphérique ; on ouvre alors l'enceinte de préparation à sa partie supérieure pour y introduire une fine canne de mullite dont l'extrémité coupée en biseau atteint le fond du creuset de graphite et dans laquelle un courant d'argon libérant environ une bulle par seconde assure une agitation du bain d'alliage fondu pendant un quart d'heure. Après cette agitation l'enceinte est refermée puis refroidie sous vide.

322. Contrôle des alliages

Nous avons préparé 5 alliages numérotés de 1 à 5 l'alliage n résultant de l'enrichissement de l'alliage (n - 1) en or, "l'alliage 0" étant le cuivre pur. Les compositions successives ont été choisies pour obtenir un pas de variation de l'activité du cuivre sensiblement constant.

La composition a été déterminée par pesée préalable des quantités d'alliage (n - 1) et d'or introduites dans le creuset pour préparer l'alliage n. Les lingots obtenus après refroidissement ont été sciés en deux et usinés de façon à obtenir deux électrodes cylindriques de même composition. La tournure résultant de l'usinage, récupérée et soigneusement lavée au benzène RP, à l'acétone RP et à l'eau bidistillée a été analysée par complexométrie à l'EDTA indicateur PAN après dissolution dans l'eau régale. Les résultats des analyses comparés aux titres déterminés par pesée sont rassemblés dans le tableau I (en annexe) où les titres ont été calculés en prenant pour masses atomiques des éléments

Au = 197,97

Cu = 63,54

La comparaison montre que les alliages préparés étaient homogènes. En effet, l'incertitude sur les mesures volumétriques est de l'ordre de 0,5 % c'est à dire des erreurs systématiques de ces dosages et la conformité des titres déterminés par cette méthode avec ceux déterminés par pesée est telle que nous adopterons ces derniers qui sont plus précis.

323. Montage expérimental

3231. Schéma de Principe

L'appareillage décrit par la figure 8 comprend essentiellement un circuit fermé dans lequel circule de l'argon en régime permanent. Ce circuit est relié à deux parties annexes : une station de vide composée d'une pompe à palette et d'une pompe à diffusion de vapeur de mercure et une entrée de gaz.

Le circuit proprement dit est constitué outre le tube laboratoire de quatre éléments reliés entre eux par une canalisation.

. une pompe assurant la circulation des gaz :

Un barreau cylindrique de fer doux enrobé de téflon est entraîné par deux

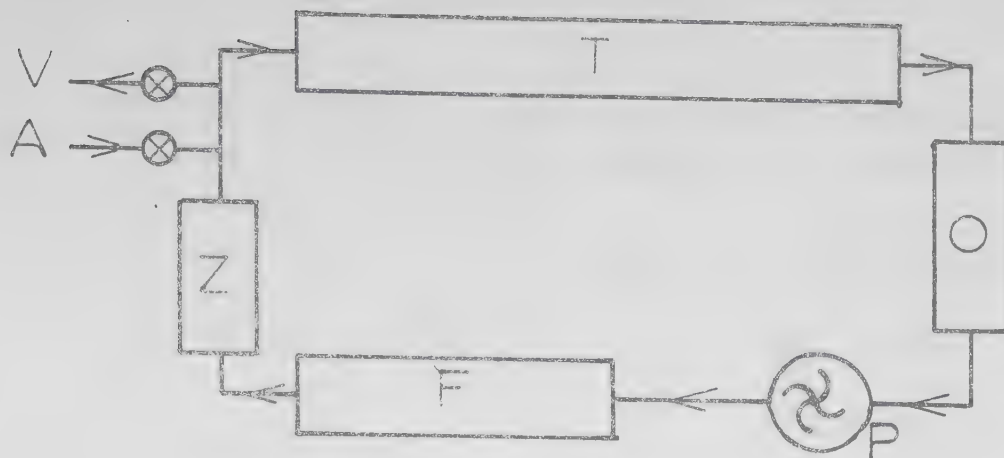


FIGURE 8

Schéma de l'appareillage.

(T - Tube laboratoire, O - Oxymètre, P - Pompe à circulation, F - Four à cuivre, Z - piège à zéolithe, A - arrivée d'Argon, V - vers la station de vide)

bobines magnétiques alimentées alternativement 60 fois par minute en courant continu et coulisse dans un cylindre de pyrex. Un jeu de quatre soupapes permet d'obtenir une pompe à double effet d'un débit réel voisin de 30 l/h d'argon sous la pression atmosphérique.

. un four à cuivre :

Le gaz passe sur de la tournure de cuivre portée à une température de 350°C à 550°C qui permet de tamponner la pression partielle d'oxygène au voisinage de la limite de phase $\text{Cu}/\text{Cu}_{2-\text{X}}\text{O}$ compte tenu des différentes sources secondaires de produits oxydo-réducteurs. Lorsque le système est en régime permanent, cette pression partielle ne dépend que de la température du four.

. un piège à zéolithe :

Ce piège empli à tiers de hauteur de zéolithe est plongé dans un mélange carboglace - acétone et permet de retenir les traces de produits condensables éventuellement présents à la sortie du four à cuivre, en particulier la vapeur d'eau.

. un oxymètre :

Cet appareil que nous avons construit conformément au schéma décrit par MARION (24) est destiné à contrôler la pression partielle d'oxygène par la mesure de la résistance d'un fil d'oxyde de cobalt tendu dans un four à 1000°C.

3232. Le tube laboratoire.

Ce tube en acier inoxydatable est placé dans un four ADAMEL en position verticale et permet de travailler jusqu'à des températures de l'ordre de 850°C, température au-delà de laquelle il devient poreux. Il est relié au reste du circuit composé de pyrex et de mullite imperméable par un système étanche de brides et joints toriques ZIVY. Il est composé de deux parties (figure 9) isolées électriquement par un joint de téflon de 2mm d'épaisseur assurant un isolement de 30MΩ. Des barres d'acier inoxydatable concentriques au tube enserrant la cellule de mesure et servent d'une part à conduire le courant électrique, d'autre part à assurer sur la cellule, grâce

à un dispositif mécanique extérieur une pression de 5 à 100 atmosphères ; l'étanchéité entre la barre supérieure mobile et le tube laboratoire est assurée par un soufflet en acier inox à double paroi.

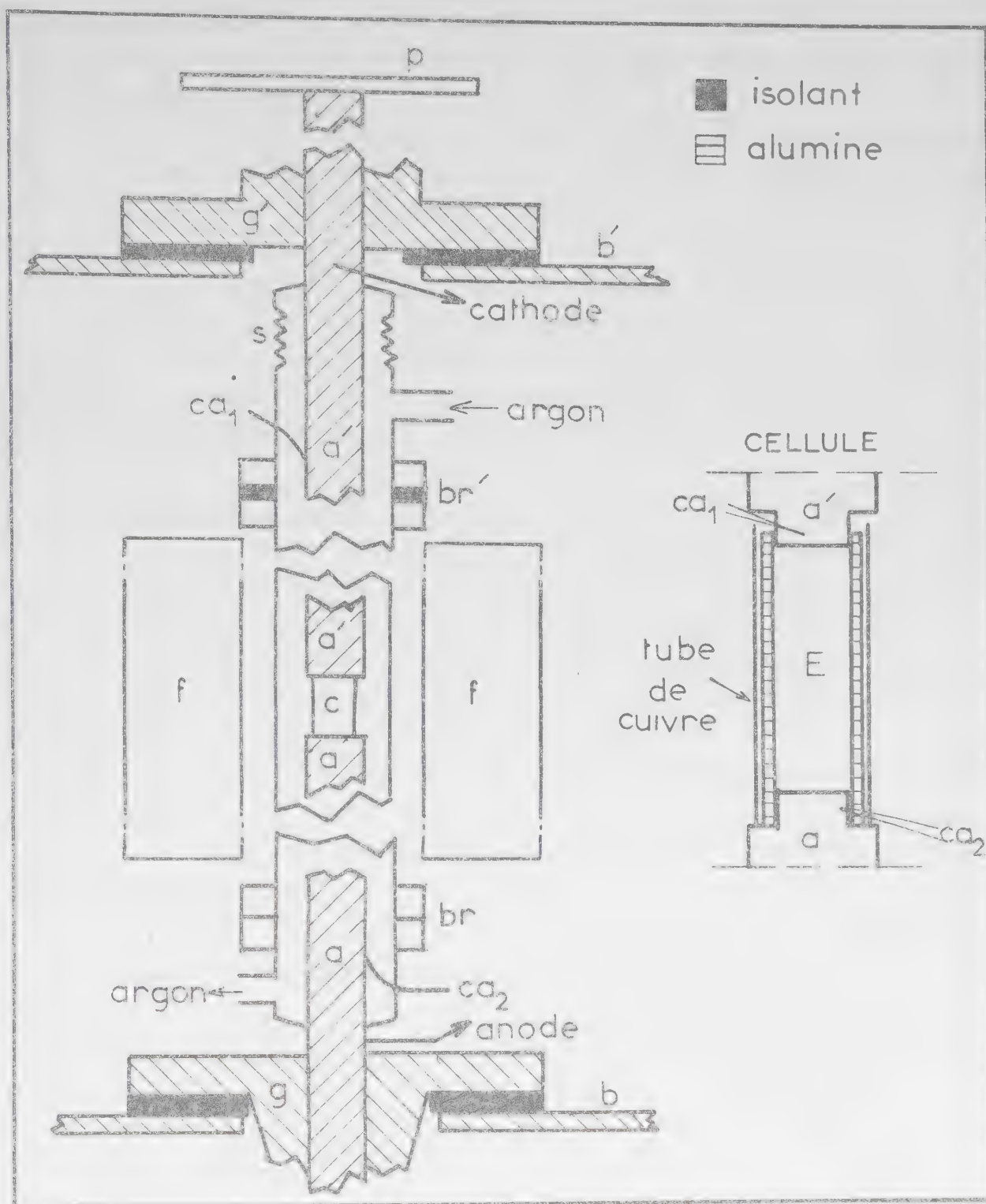


FIGURE 1

Schéma du Tube laboratoire.

(P - Plateau pouvant porter des poids, g et g' - pièces alésées faisant guide, a et a' - barre cylindrique d'inox, s - soufflet en inox, br et br' - brides, b et b' - plaques d'acier supports solidaires d'un bâti fixe, f - four, c - cellule, E - empilements de la cellule, ca₁ et ca₂ - couples thermoélectriques)

3233. Réalisation de la cellule

La cellule correspondant au schéma de principe décrit en 31 est réalisée de la façon suivante : l'échantillon de protoxyde est inséré entre les deux électrodes d'alliage dans un tube d'alumine frittée imperméable DEGUSSIT AL 99. Les trois éléments de cet empilement ont été usinés pour coulisser "serré" dans le tube d'alumine afin que l'espace annulaire soit très réduit entraînant par là une faible influence de la phase gazeuse.

Le tube d'alumine est lui-même entouré d'un tube de cuivre électrolytique oxydé superficiellement en protoxyde qui maintient au voisinage de la cellule une pression résiduelle d'oxygène dans l'argon voisine à chaque température de travail de celle correspondant à l'équilibre $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{-XO}$.

Il importait par ailleurs que la composition des alliages ne puisse être altérée par la diffusion d'éléments émanant des barres d'acier. Pour ce faire, nous avons interposé entre ces barres et les électrodes des plaques de tungstène qui ne forment aucune solution solide appréciable (en particulier avec Cu et Au) dans le domaine de température considéré (25) (26).

3234. Mesure des températures

Les températures sont mesurées par deux thermocouples étalonnés nickel-chrome-nickel allié dont les soudures chaudes sont maintenues chacune contre une électrode. L'utilisation de deux couples est nécessitée par le fait que le pouvoir thermoélectrique du protoxyde de cuivre est important (18) et qu'il importe de ce fait que la cellule se trouve bien dans la zone isotherme du four, faute de quoi il s'introduirait entre les électrodes une f.e.m parasite.

Ces deux couples sont reliés à un potentiomètre manuel MECI ESPM donnant le centième de mV (0,25 K).

La moyenne des valeurs lues au cours d'une expérience permet de connaître la température à $\pm 2\text{K}$.

3235. Montage électrique

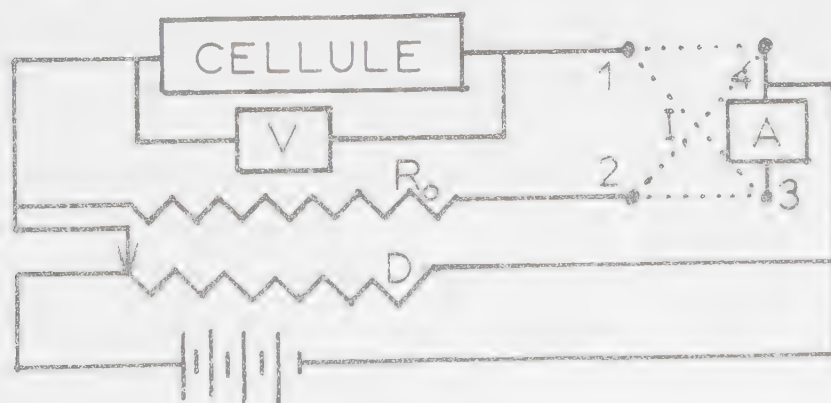


FIGURE 10

Schéma du circuit électrique.

(V - Voltmètre, A - microampèremètre enregistreur, I - Inverseur, R_0 - Résistance étalon, D - Diviseur de tension)

Nous mesurons le courant traversant la cellule en fonction d'une tension électrique continue appliquée entre ses bornes. Cette tension est imposée par un diviseur de tension alimenté par une batterie d'accumulateurs. Un microampéremètre enregistreur SEFRAM type GRVAM permet d'enregistrer le courant traversant la cellule quand l'inverseur est en position (1-3) (2-4) et de contrôler la stabilité de la tension appliquée quand l'inverseur est en position (1-4) (2-3) par enregistrement du courant traversant la résistance R_0 . La mesure de tension est effectuée à l'aide d'un millivoltmètre électronique de haute impédance TACUSSEL 570 ASN dont les pôles sont reliés directement aux bornes de la cellule.

33. Mesures

331. Conduite des expériences

Après installation de la cellule de mesure, l'appareil est mis sous vide d'environ 10^{-5} torr tandis qu'on dégaze à chaud le piège à zéolithe (5 heures à 350°C). L'appareil est ensuite rempli d'Argon U. Lorsque le gaz a circulé en régime permanent pendant 24 heures, le four contenant le tube laboratoire est porté à une température de 700°C environ. La température du four à cuivre est alors réglée de telle façon que la pression d'oxygène dans l'oxymètre soit de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} ^{torr} ~~atmosphère~~ (température du four à cuivre de 500°C environ). La cellule est alors soumise à température constante à des tensions continues ajustées de manière que les intensités traversant la cellule varient de 0,5 mA à 2,5 mA par bonds de 0,5 mA.

Pour chaque composition des alliages, une douzaine de mesures ont été effectuées entre 540°C et 830°C par températures croissantes et décroissantes. La mise en équilibre d'un échantillon avec les électrodes à une température donnée requiert environ 6 heures. On vérifie que les indications des appareils de mesure ne varient pas entre 6 h et 24 h ainsi que par inversion du sens de passage du courant.

332. Mesures brutes

Les caractéristiques courant-tension obéissent à la loi d'Ohm. Les valeurs de la résistance de l'échantillon de protoxyde en sont déduites à $\pm 1\%$ près ; la connaissance des caractéristiques géométriques des échantillons (nous négligeons les effets de dilatation thermique) nous permettent de calculer les valeurs de la conductivité à $\pm 3\%$ près.

Ces valeurs sont données dans le tableau II (en annexe) en fonction de la température et de l'activité du cuivre.

L'activité du cuivre dans l'oxyde, égale à celle du cuivre dans l'alliage or-cuivre, a été calculée en fonction du titre atomique N en cuivre de l'alliage, à l'aide du développement donné par BALESDENT (22)

$$\log_{10} a_{\text{cu}} = \log N - \frac{0,804}{4,5757} (1 - N)^2 - \frac{1}{4,5757} [6392 (1 - N)^2 + 3505 (1 - N)^3 - 6321 (1 - N)^4]$$

où T est la température en K.

Nous avons également reporté dans le tableau II les valeurs des pressions d'oxygène correspondantes calculées comme nous l'exposons plus loin (cf. 343).

34. Analyse des résultats

341. Résultats bruts

On peut représenter (figure 11) $\log \sigma$ en fonction de $\frac{1000}{T}$ à titre des alliages constants (σ conductivité totale du protoxyde et T température en K). L'activité du cuivre et la pression d'oxygène correspondante sont à température constante fonction univoque du titre en cuivre de l'alliage.

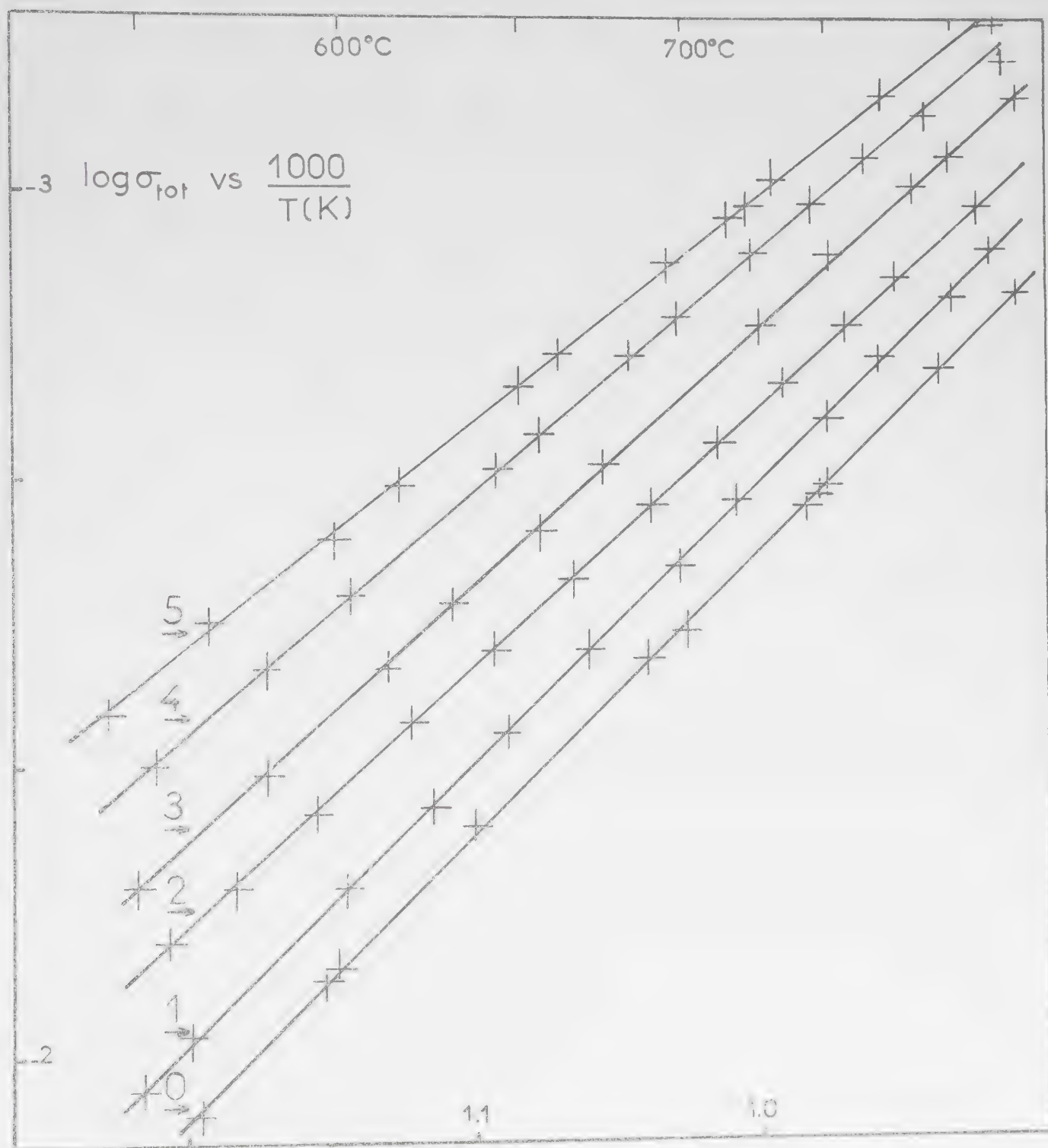


FIGURE 11

342. Représentation en fonction de l'activité du cuivre

A chaque point de mesure correspond une conductivité σ , une température T , une activité du cuivre a_{Cu} .

Pour représenter la conductivité en fonction de l'activité et de la température nous pourrions faire diverses interpolations ; en fait, nous avons cherché directement une expression analytique par optimisation sur l'ensemble des mesures.

En effet, si la conductivité est due à une forme dominante de défauts, elle peut être représentée avec une bonne approximation par

$$\log \sigma = A + \frac{B}{T} + C \log a_{\text{Cu}}$$

où A , B , C sont des constantes.

3421. Recherche de A , B , C sur les 71 points de mesure

Nous avons optimisé A , B , C de façon à rendre minimale la somme

$$S = \sum_{i=1}^{i=N} (\log \sigma_i - A - \frac{B}{T_i} - C \log a_i)^2$$

où N nombre de mesures vaut 71.

Ce calcul effectué à l'aide d'un ordinateur IBM 1800 donne

$$A = 3,495 \quad B = -4639 \text{ K} \quad C = -0,4657 \quad S = 0,054$$

$$\sqrt{\frac{S}{N}} = 0,03 \text{ unité } \log_{10}$$

On voit que C est voisin de $-\frac{1}{2}$ valeur qui correspondait au domaine A défini en 112.

Or, si la loi de variation de p était parfaitement conforme à 1121, nous aurions

$$\log_{10} \sigma = A_0 + \frac{B_0}{T} - 0,5 \log a_{\text{Cu}} = \log \sigma_0 - 0,5 \log a_{\text{Cu}}$$

où $\log \sigma_0 = A_0 + \frac{B_0}{T}$ est la conductivité du protoxyde en équilibre avec le cuivre pur.

Analysant les mesures correspondant à l'équilibre avec le cuivre pur,

il vient

$$\log \sigma_0 \approx 3,70 - \frac{4850}{T}$$

Nous pouvons alors étudier les écarts

$$Y = \log \sigma + 0,5 \log a_{\text{Cu}} - 3,70 + \frac{4850}{T}$$

ce qui permet de les trouver faibles et statistiquement répartis autour de la valeur zéro sauf pour les mesures correspondant à des pressions d'oxygène supérieures à 10^{-3} torr et pour lesquelles l'effet de bord n'est pas négligeable.

Nous éliminerons les mesures (au nombre de 14) correspondant à ce domaine de pressions partielles.

3422. Recherche de A, B, C sur les 57 mesures à $P_{O_2} < 10^{-3}$ torr

Minimisant S de la même façon qu'en 341 il vient,

$$A = 3,643 \quad B = -4787 \text{ K} \quad C = -0,4936 \quad S = 0,0183$$

$$\sqrt{\frac{S}{N}} = 0,016 \text{ unité log.}$$

La différence de la valeur trouvée pour C à $-\frac{1}{2}$ est telle qu'il serait illusoire de lui chercher une interprétation physique et il est naturel de poser $C = -\frac{1}{2}$ et d'optimiser les valeurs de A et B dans ces conditions.

Il vient :

$$A = 3,654 \quad B = -4800 \text{ K} \quad S = 0,0187 \quad \sqrt{\frac{S}{N}} = 0,016 \text{ unités log.}$$

Il faut remarquer que l'écart relatif moyen entre les valeurs de σ calculées et mesurées est :

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = \frac{1}{M} \sqrt{\frac{S}{N}} = 2,3 \times 0,016 = 3,7 \% \text{ est de l'ordre de grandeur de l'incertitude sur la détermination expérimentale de } \sigma (3 \%) \text{ sans tenir compte de l'incertitude sur la détermination des températures et des activités du cuivre dans les alliages or-cuivre.}$$

On peut donc conclure que dans le domaine de 850 - 1100 K et $P_{O_2} < 10^{-3}$ torr (fig. 1) la conductivité totale du protoxyde cuivreux est bien représentée par

$$\log \sigma = -0,5 \log a_{Cu} - \frac{4800}{T} + 3,654$$

343. Représentation en fonction de la pression d'oxygène

Le passage de l'activité du cuivre à la pression partielle d'oxygène correspondante peut se faire à l'aide de la relation de GIBBS-DUHEM appliquée à $Cu_{2-X}O$

$$(2 - X) dg_{Cu} + dg_O = 0$$

où g_{Cu} et g_O sont les potentiels chimiques respectifs du cuivre et de l'oxygène dans $Cu_{2-X}O$.

Cette relation jointe à

$$g_{Cu} = g_{Cu}^o + RT \log a_{Cu} \text{ et } g_O = \frac{1}{2} g_{O_2} = \frac{1}{2} g_{O_2}^o + \frac{1}{2} RT \log P_{O_2}$$

donne à température constante

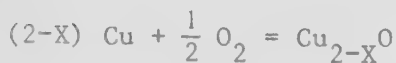
$$\frac{da_{Cu}}{a_{Cu}} + \frac{1}{2(2-X)} \frac{dP_{O_2}}{P_{O_2}} = 0$$

L'écart à la stoechiométrie X du protoxyde restant faible l'intégration à

partir de l'équilibre $\text{Cu}/\text{Cu}_{2-X}\text{O}$ où $a_{\text{Cu}} = 1$, donne :

$$\text{Log } a_{\text{Cu}} = -\frac{1}{4} |\text{Log } P_{\text{O}_2} - \text{Log } P_{\text{O}_2}^*| \text{ où } P_{\text{O}_2}^* \text{ est la pression d'oxygène à l'équilibre } \text{Cu}/\text{Cu}_{2-X}\text{O}.$$

La valeur de $P_{\text{O}_2}^*$ nous est donnée à chaque température par la constante de formation K_f de Cu_{2-X}O à partir des éléments



A l'équilibre

$$\log K_f = -\frac{1}{2} \log P_{\text{O}_2}^*$$

Les grandeurs de formation du protoxyde de cuivre ont fait l'objet de nombreuses déterminations relativement divergentes (27) (28) (29) (30) (31).

Nous avons utilisé les valeurs retenues dans les "JANAF Thermochemical Tables" qui sont par ailleurs en accord avec les plus récentes mesures électrochimiques (32) (33) (34).

Dans le domaine de température qui nous intéresse, la variation de $P_{\text{O}_2}^*$ avec la température est bien représentée par

$$\log P_{\text{O}_2}^* = \frac{-17400}{T} + 10,1800$$

(torr)

D'où

$$\log a_{\text{Cu}} = -\frac{1}{4} \log P_{\text{O}_2} - \frac{4350}{T} + 2,545.$$

Et

$$\log \sigma = \frac{1}{8} \log P_{\text{O}_2} - \frac{2625}{T} + 2,382 \quad (343a)$$

Nous avons représenté (fig. 12) les déterminations analysées succinctement en 121 ainsi que les isothermes 600°C, 700°C, 800°C déduites de nos mesures à l'aide de (343a).

35. Comparaison avec les déterminations antérieures

L'accord qualitatif entre nos résultats à basses pressions d'oxygène et toutes les déterminations à haute pression d'oxygène est parfait. Nos mesures absolues de conductivité sont en général inférieures à celles des autres auteurs sauf en ce qui concerne celles de BÖTTGER (cf. 1212). Nous pensons qu'il existe plusieurs raisons à cet état de fait.

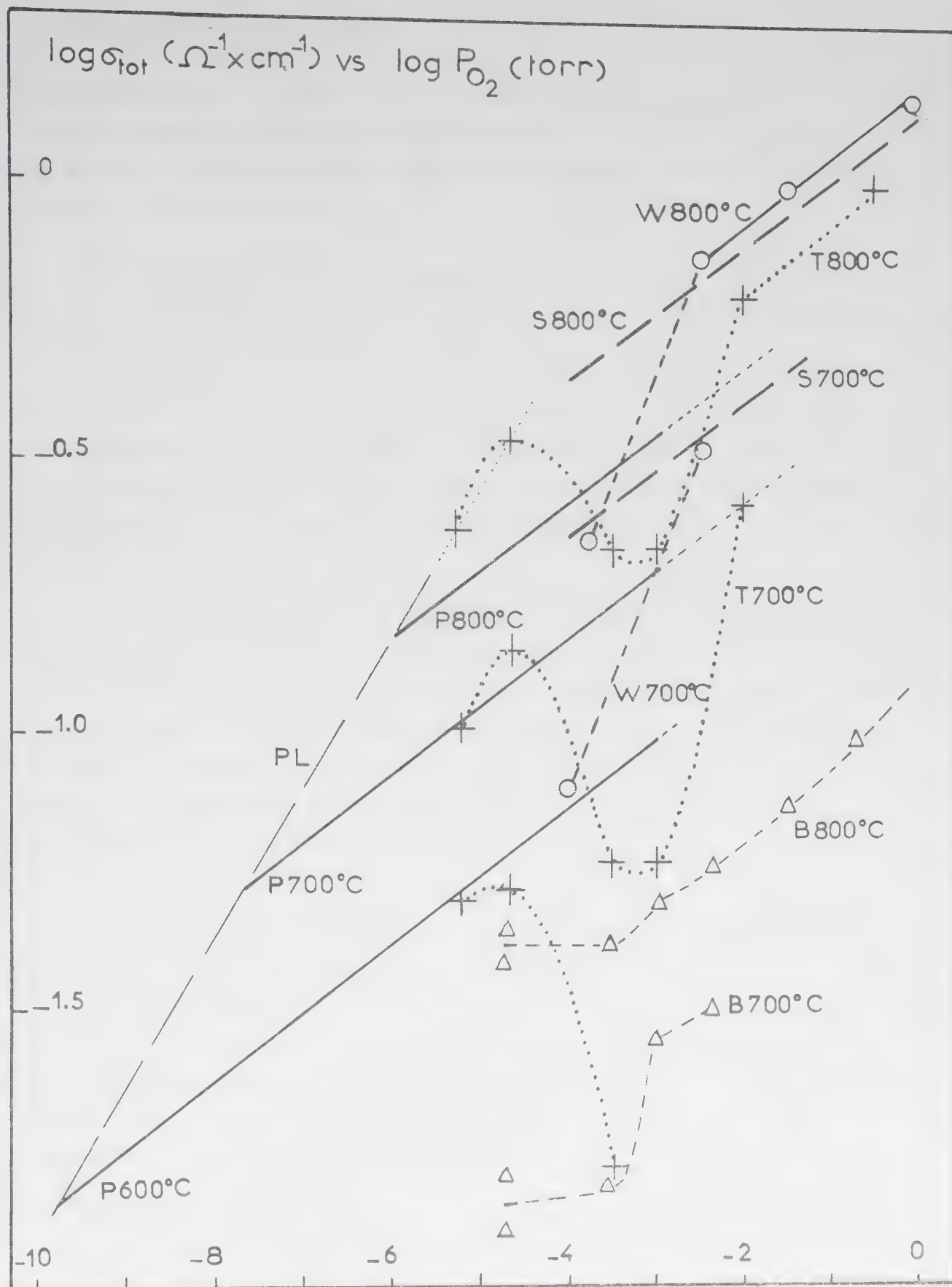


FIGURE 12

Variations isothermes de la conductivité totale de Cu_2O en fonction de la pression d'oxygène selon différents travaux.

(W- WAGNER, S- STECKER, T- TRIVICH, B- BÖTTGER; P - Présent travail; PL - limite de conductivité du cuivre selon le présent travail)

351. Etat des échantillons

Le meilleur accord quantitatif avec nos mesures se trouve chez TOTH, KILKSON et TRIVICH (hautes pressions et très basses pressions) qui ont utilisé des monocristaux alors que WAGNER et STECKER ont travaillé sur des échantillons divisés ; il est naturel que dans ces conditions les conductivités mesurées soient plus importantes vu le nombre de joints de grains.

352. Nature des contacts électriques

Nos contacts électriques étaient toujours en équilibre thermodynamique avec les échantillons utilisés dans les mesures alors que les autres auteurs ont utilisé des contacts de platine. Dans ces conditions comme l'a remarqué C. WAGNER (14) le platine dissout du cuivre provenant des échantillons de Cu_{2-x}O . Etant donné les grandeurs thermodynamiques des alliages Cu-Pt déterminées par MYLES et DARBY (35), les alliages pauvres en cuivre sont en équilibre avec la phase CuO, la limite de phase $\text{Cu}_{2-x}\text{O}/\text{CuO}$ correspondant à des alliages d'un titre compris entre 0,2 et 0,3 en cuivre dans le platine.

Il est donc certain que l'utilisation de contacts de platine pour mesurer les propriétés électriques du protoxyde de cuivre induit des zones mal définies du point de vue thermodynamique au voisinage de ces contacts. A la limite, ces zones pourraient être de l'oxyde cuivrique CuO au contact platine avec un gradient de composition vers le coeur de l'échantillon. La conductivité du protoxyde étant croissante quand sa concentration en oxygène croît, cette situation amène à des mesures de conductivité apparentes supérieures à celles correspondant à l'équilibre de l'échantillon dans toute sa masse.

353. Conductivité de surface

Une différence essentielle entre nos mesures et celles des autres auteurs réside également dans la géométrie des échantillons.

Dans notre cas, la plus grande partie de la surface des échantillons est en contact avec les alliages Au-Cu. Si on impose au contraire la composition par la phase gazeuse, on utilise des échantillons de grande surface et de faible épaisseur ; la conductivité de surface peut alors être importante et il faut considérer comme le fait BLOEM (2) la conductivité observée comme la somme de deux termes

$$\sigma = \sigma_i (1 - f) + f \sigma_s$$

où σ est la conductivité mesurée, σ_i la conductivité effectuée dans la masse de l'échantillon, σ_s la conductivité d'une couche superficielle plus conductrice du fait de la chimisorption d'oxygène et qui occupe une fraction f de l'épaisseur de l'échantillon.

354. Les "anomalies" vers 10^{-3} - 10^{-4} torr

Nos mesures indiquent une conductivité de type p dans tout le domaine d'existence du protoxyde, ce qui correspond à une conductivité croissante en fonction de la pression d'oxygène. Les mesures de WAGNER (5), de BÖTTGER (7) puis TOTH, KILKSON et TRIVICH (11) montrent une décroissance rapide de la conductivité pour des pressions d'oxygène inférieures à 10^{-2} torr, les derniers auteurs ayant même déterminé un minimum de conductivité interprétable comme un domaine de conductivité intrinsèque suivi à plus basse pression d'un domaine de conductivité correspondant au domaine B défini en 1122. WAGNER avait reporté ce domaine de mesure en pointillé sur les graphes car il l'interprétait comme résultant d'une phase gazeuse mal définie.

Tous ces auteurs ont en effet employé comme source d'oxygène l'air atmosphérique dont ils abaissaient la pression par pompage, la mesure sur une jauge de MAC-LEOD donnant la pression d'air dans l'appareil et la composition de l'air (20.8 % d'oxygène) donnant la pression partielle d'oxygène.

Il est clair qu'une telle méthode ne peut conduire en fait qu'à une phase gazeuse très mal définie où la pression d'oxygène sera imposée par des équilibres du type H_2-H_2O , $CO-CO_2$, ... L'air atmosphérique contenant des traces de ces gaz oxydo-réducteurs. Si nous comparons les mesures de conductivité effectuées dans ces conditions à celles que nous avons faites à l'équilibre cuivre-protoxyde (figure 12) il apparaît qu'en fait les pressions partielles d'oxygène réellement obtenues par ces auteurs étaient inférieures à celles correspondant à l'équilibre $Cu-Cu_{2-X}O$ amenant par là, la formation de cuivre à la surface de leurs échantillons ; la conductivité qu'ils ont en fait mesurée est celle du protoxyde en équilibre avec le cuivre. A l'appui de cette assertion vient encore le fait que STECKER utilisant comme source d'oxygène, de l'oxygène très pur et non pas l'air n'observe pas "d'anomalies" bien qu'il soit descendu jusqu'à 10^{-4} torr d'oxygène et que les mesures de TOTH, KILKSON et TRIVICH à très basse pression d'oxygène (vers 10^{-5} torr) sont en accord avec les nôtres car dans ce domaine de pressions, ils ont utilisé un mélange spécialement dosé d'azote très pur et d'oxygène très pur circulant en régime permanent.

355. Conclusion

La méthode que nous avons utilisée a permis d'étudier la conductivité totale de $Cu_{2-X}O$ jusqu'à des compositions atteignant celle de l'équilibre avec le cuivre ; le fait d'avoir imposé la composition de l'oxyde par des électrodes d'alliage or-cuivre a permis de faire des mesures sûres correspondant à des pressions d'oxygène atteignant 10^{-13} atmosphère sans rencontrer les écueils des autres auteurs, à savoir : difficulté d'imposer une phase gazeuse connue dans des domaines de très basses pressions partielles, influence possible d'une conductivité de surface et réactivité des électrodes sur l'oxyde.

La conductivité mesurée en fonction de T et a_{Cu} ou de P_{O_2} respectivement a donc l'expression :

$$\log \sigma = -0,5 \log a_{\text{Cu}} - \frac{4 \cdot 800}{T} + 3,654$$

$$\sigma \text{ en } \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} \quad T \text{ en K et } P_{\text{O}_2} \text{ en torrs}$$

$$\log \sigma = \frac{1}{8} \log P_{\text{O}_2} - \frac{2 \cdot 625}{T} + 2,382$$

36. Interprétation

Seul le domaine A où σ est proportionnel à p est possible puisque σ est, dès la limite de phase Cu/Cu_{2-x}O, proportionnelle à la puissance $\frac{1}{2}$ de la pression partielle d'oxygène entraînant $(V'_{\text{Cu}}) = p$.

Il s'ensuit qu'il n'y a pratiquement pas de lacunes V'_0 ni 1'électrons libres e' . Les défauts dominants sont h' , V'_{Cu} et éventuellement V_{Cu} . Aucune indication concernant les quantités relatives des défauts V'_{Cu} et V_{Cu} n'a été obtenue ; cette question fait l'objet de la suite de ce travail.

Ce flux de particules dans une direction peut s'écrire

$$J_i = - L_i \frac{\partial \eta_i}{\partial l}$$

où l est la distance dans la direction considérée et L_i le coefficient phénoménologique d'ONSAGER.

Il correspond à ce flux de matière J_i un flux électrique j_i tel que :

$$j_i = z_i e J_i = - z_i e L_i \frac{\partial \eta_i}{\partial l} \quad (411a)$$

où e est la charge électrique élémentaire.

En absence de gradient de potentiel chimique

$$\frac{\partial \eta_i}{\partial l} = z_i F \frac{\partial \phi}{\partial l}$$

et

$$j_i = - z_i^2 e F L_i \frac{\partial \phi}{\partial l} = - \sigma_i \frac{\partial \phi}{\partial l}$$

d'où une expression de la contribution de la particule i à la conductivité électrique

$$\sigma_i = z_i^2 e F L_i \quad (411b)$$

Cette dernière relation constitue une des formes de la relation de NERNST-EINSTEIN.

Combinant (411a) et (411b), il vient :

$$j_i = - \frac{\sigma_i}{z_i F} \frac{\partial \eta_i}{\partial l} \quad (411c)$$

Nous pouvons distinguer avec HEBB, le flux ionique j_{ion} et la conductivité ionique σ_{ion} .

Ecrivons que tout déplacement de matière dans le protoxyde est équivalent au déplacement d'ions Cu^+ et O^{--}

$$j_{ion} = j_{Cu^+} + j_{O^{--}}$$

$$\sigma_{ion} = \sigma_{Cu^+} + \sigma_{O^{--}}$$

et considérons en termes de potentiel électrochimique les réactions



Il vient :

$$\eta_{Cu^+} + \eta_{e1} = \eta_{Cu} = g_{Cu}$$

$$\eta_{O^{--}} - 2\eta_{e1} = \eta_O = g_O$$

Les relations (411c) appliquées à Cu^+ et O^{--} deviennent

$$j_{Cu^+} = - \frac{\sigma_{Cu^+}}{F} \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l} - \frac{\partial \eta_{e1}}{\partial l}$$

$$j_0^{--} = \frac{\sigma_0^{--}}{2F} \left| \frac{\partial g_0}{\partial l} + 2 \frac{\partial \eta_{el}}{\partial l} \right|$$

Par ailleurs, les variations du potentiel chimique du cuivre g_{Cu} et de l'oxygène g_0 sont reliés par la relation de GIBBS-DUHEM qui compte tenu du très faible écart à la stoechiométrie du protoxyde devient :

$$2 dg_{Cu} + dg_0 = 0$$

Ceci permet d'écrire

$$j_0^{--} = - \frac{\sigma_0^{--}}{F} \left| \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l} - \frac{\partial \eta_{el}}{\partial l} \right|$$

d'où

$$j_{ion} = j_0^{--} + j_{Cu} = - \frac{\sigma_{ion}}{F} \left| \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l} - \frac{\partial \eta_{el}}{\partial l} \right| \quad (411d)$$

Appliquant en outre la relation (411c) aux électrons, il vient

$$j_{el} = \frac{\sigma_{el}}{F} \frac{\partial \eta_{el}}{\partial l} \quad (411e)$$

Si par un moyen adéquat, on supprime le courant électronique j_{el} , alors

$\frac{\partial \eta_{el}}{\partial l} = 0$ et la relation (411d) devient

$$j_{ion} = - \frac{\sigma_{ion}}{F} \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l} \quad (411f)$$

4.2. La cellule de HEBB

Pour obtenir l'annulation du courant électronique dans le protoxyde nous avons construit une cellule du type décrit par M. HEBB (38). Elle est formée (fig. 13) de la chaîne de conducteurs : cuivre anode, protoxyde de cuivre, bromure cuivreux, cuivre-cathode.

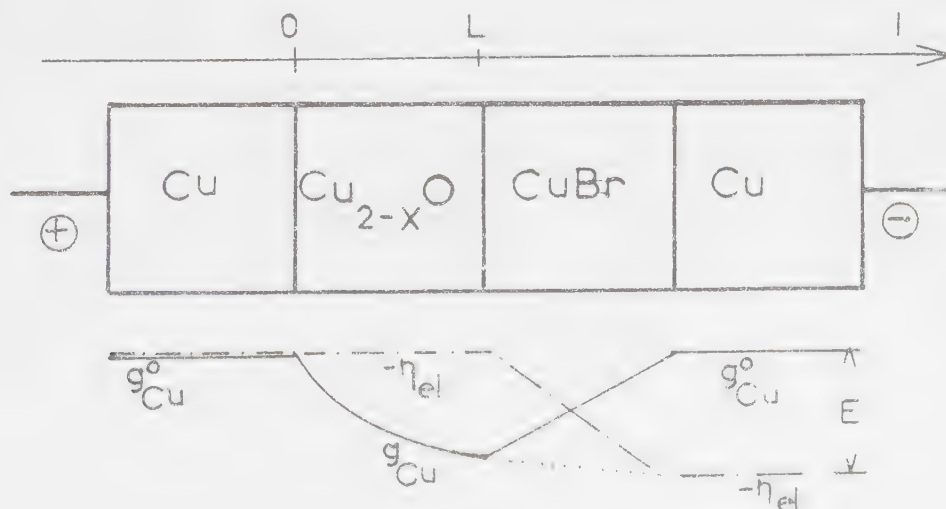


FIGURE 13

Schéma de la cellule de Mesure et représentation de la variation du potentiel chimique du cuivre et du potentiel électrochimique des électrons.

Le bromure cuivreux CuBr est un conducteur ionique parfait par les ions Cu^+ entre 300°C et 485°C sa température de fusion (40).

Dans le cadre de la théorie de WAGNER, le fonctionnement d'une telle cellule doit être interprété de la façon suivante :

Lorsqu'on applique une tension continue aux bornes de la cellule, des électrons de $\text{Cu}_{2-\text{X}}\text{O}$ se dirigent vers l'anode ; CuBr n'apporte pas d'électrons, la neutralité électrique est rétablie dans $\text{Cu}_{2-\text{X}}\text{O}$ par une diminution de la densité en ions Cu^+ à l'interface $\text{Cu}_{2-\text{X}}\text{O} / \text{CuBr}$.

Ceci modifie la non stoechiométrie du protoxyde et y crée un gradient de potentiel chimique du cuivre. Ce gradient donne naissance à un courant ionique obéissant à la relation (411d) et qui varie tant que varie le champ électronique qui lui a donné naissance. La stabilité est obtenue quand le courant électronique s'annule, le courant ionique n'est alors plus fonction, comme l'exprime la relation (411f), que du gradient de potentiel chimique du cuivre dans le protoxyde.

Pour une section S constante d'un échantillon cylindrique, l'intensité I du courant qui le traverse est telle que

$$\frac{I}{S} dl = j dl = - \frac{\sigma}{F} \frac{\partial g_{\text{Cu}}}{\partial l} dl \quad (\sigma = \sigma_{\text{ion}})$$

Intégrons depuis $l = 0$ interface $\text{Cu}/\text{Cu}_{2-\text{X}}\text{O}$ où $g_{\text{Cu}} = g_{\text{Cu}}^0$, potentiel chimique standard du cuivre solide, jusqu'à $l : L$ longueur de l'échantillon cylindrique

$$\frac{I}{S} L = - \frac{1}{F} \int_{g_{\text{Cu}}^0}^{g_{\text{Cu}}^L} \sigma dg \quad (412a)$$

où g_{Cu}^L est le potentiel chimique du cuivre à l'interface $\text{Cu}_{2-\text{X}}\text{O}/\text{CuBr}$

Dérivons (412a) par rapport à la borne supérieure de l'intégrale

$$\frac{L}{S} \frac{dI}{dg_{\text{Cu}}^L} = - \frac{1}{F} \sigma_L \quad (412b)$$

où σ_L est la conductivité ionique du protoxyde à l'interface $\text{Cu}_{2-\text{X}}\text{O}/\text{CuBr}$

La chute de tension électrique E entre les faces de l'échantillon de protoxyde est reliée à la variation de potentiel chimique du cuivre par

$$EF = g_{\text{Cu}}^0 - g_{\text{Cu}}^L \quad (412c)$$

soit

$$dg_{\text{Cu}}^L = - FdE$$

Il vient avec (412b)

$$\sigma_L = \frac{L}{S} \frac{dI}{dE}$$

La forme de la relation (412c) conduit à utiliser la cellule comme suit : on lui applique des tensions électriques continues E variables et on mesure l'intensité stable I qui la traverse ; on peut déduire de la forme des caractéristiques courant-tension ainsi construites la conductivité ionique de Cu_{2-X}O à l'interface $\text{Cu}_{2-X}\text{O}/\text{CuBr}$ c'est à dire pour la composition correspondant au potentiel chimique du cuivre g_{Cu}^{L} tel que

$$g_{\text{Cu}}^{\text{L}} = g_{\text{Cu}}^{\text{O}} - EF$$

La valeur maximale de E applicable est celle correspondant à g_{Cu}^{L} égal au potentiel chimique du cuivre à l'équilibre $\text{Cu}_{2-X}\text{O}, \text{O}_2/\text{CuO}$ - (soit 250 mV à 600K par exemple) -.

413. Préparation des produits

4131 Bromure cuivreux

Nous l'avons préparé par synthèse directe dans des ampoules de pyrex décrites par la figure 14. Nous piègeons dans le compartiment C à l'aide d'air liquide la quantité de brome séché et redistillé - nécessaire à la synthèse du bromure tandis que le compartiment A est rempli de lames de cuivre RP 4n en léger excès par rapport au brome pour la stoechiométrie $\frac{\text{Cu}}{\text{Br}} = 1$.

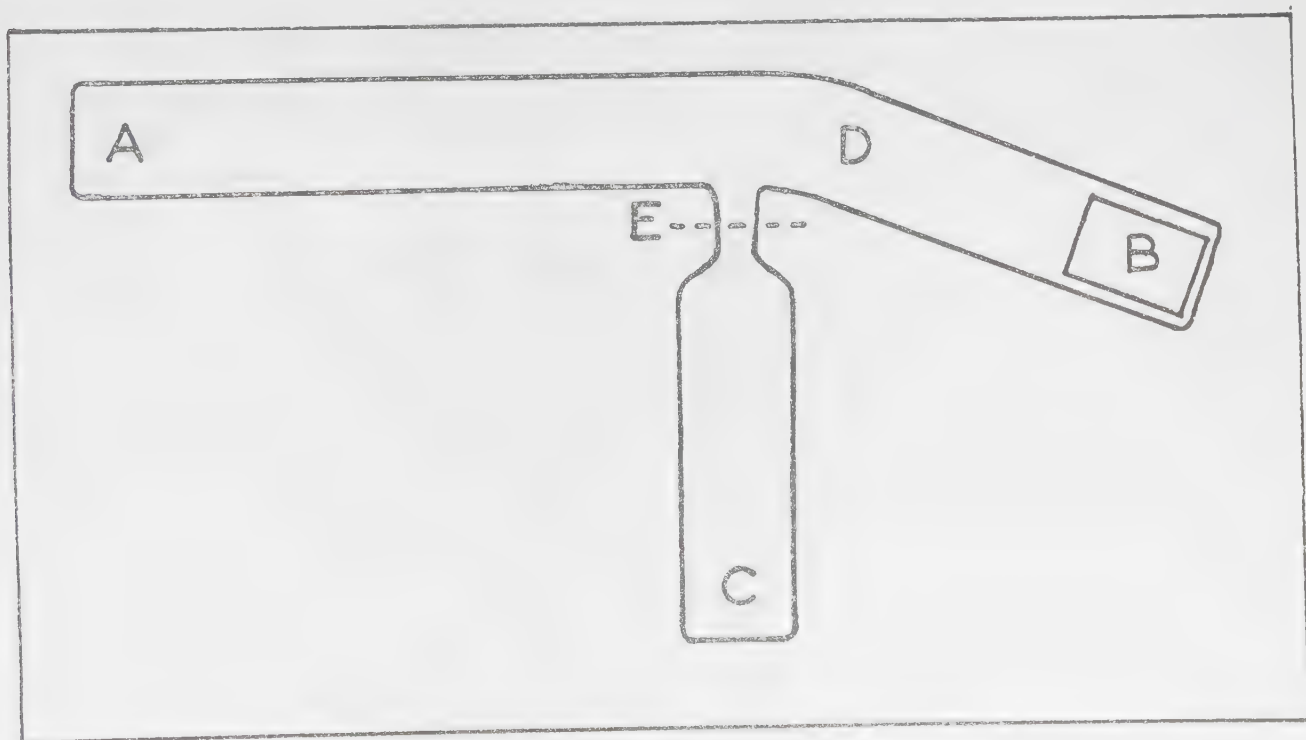


FIGURE 14

Ampoule utilisée pour la préparation de CuBr .

Le compartiment C se réchauffe à la température ambiante tandis que le compartiment A contenant le cuivre est porté à 480°C , température telle que la pression partielle de brome dans l'ampoule soit inférieure à celle correspondant à l'équilibre CuBr , Br_2 , CuBr_2 si bien que le bromure cuivrique ne peut se former.

Lorsque presque tout le brome a réagi, les résidus sont piégés en plongeant à nouveau le compartiment C dans l'air liquide et on scelle en E.

Le compartiment A est alors porté à 530°C température supérieure de plus de 40°C à la température de fusion du bromure et légèrement inférieure à la température de ramollissement du pyrex.

CuBr distille sur un excès de cuivre et cristallise en D partie froide. Lorsqu'une quantité suffisante de bromure a distillé on fait fondre les cristaux en une pastille cylindrique dans un petit cylindre de silice B de même section que la cellule expérimentale. L'avantage du cylindre de silice sur un cylindre de pyrex réside dans le fait que le bromure adhère à la surface du pyrex mais n'adhère pas à la surface de la silice ; l'emploi de ce dernier matériau permet donc d'obtenir un cylindre bien défini géométriquement.

4132. Protoxyde de cuivre

La préparation a été décrite au chapitre II.

414. Appareillage

La schéma de principe est analogue à celui décrit en 323. Cependant, le domaine de température dans lequel nous travaillons, autorise l'utilisation d'un tube laboratoire en pyrex.

415. Mesures préliminaires : conductivité de CuBr

Cette mesure constitue une bonne méthode de contrôle de la préparation du produit que nous avons décrite en 4131. Nos mesures effectuées dans notre appareillage sur une pastille fondue puis resolidifiée et placée entre deux électrodes de cuivre se sont trouvées en bon accord avec celles de BIERMANN et OEL (41) sur une pastille fondue puis refroidie et en accord satisfaisant avec celles de J.B WAGNER et C. WAGNER (40) sur la poudre de bromure cuivreux fritté.

Les résultats sont portés sur la figure 15.

416. Mesures

4161. Conduite des expériences

Nous avons mesuré l'intensité du courant traversant la cellule en fonction de la différence de potentiel E imposée entre ses bornes.

Lorsqu'à partir d'un état stationnaire nous faisons varier la tension appliquée aux bornes de la cellule, l'intensité varie brusquement, passe par un extrémum très aigu et tend vers une nouvelle valeur stationnaire avec un sens

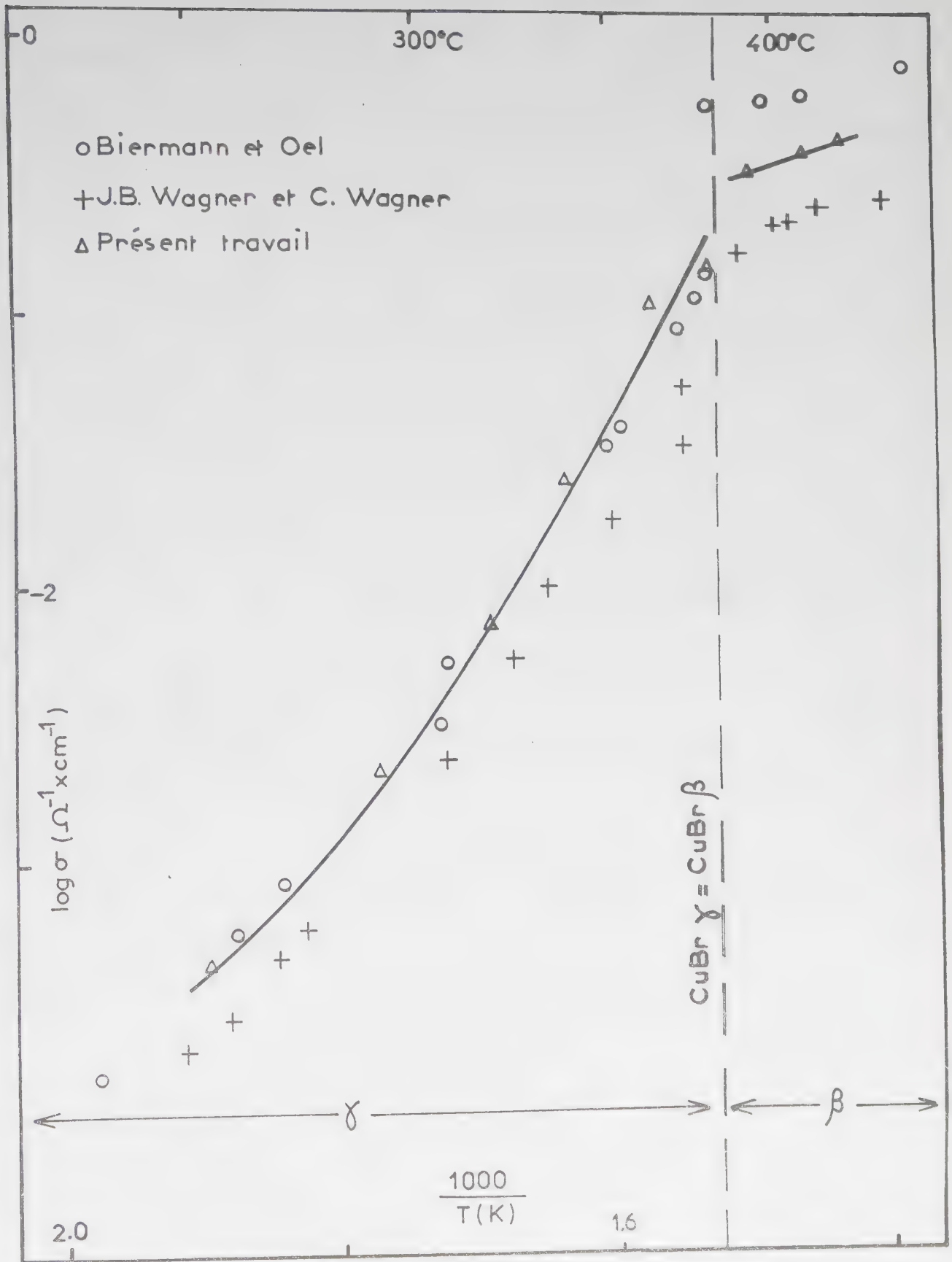


FIGURE 15

Conductivité électrique de CuBr en fonction de la température.

de variation opposé au sens initial (figure 16. Ce phénomène correspond bien à l'apparition lors du régime transitoire, d'une forte composante électronique qui s'annule progressivement en accord avec le schéma de principe exposé en 412.

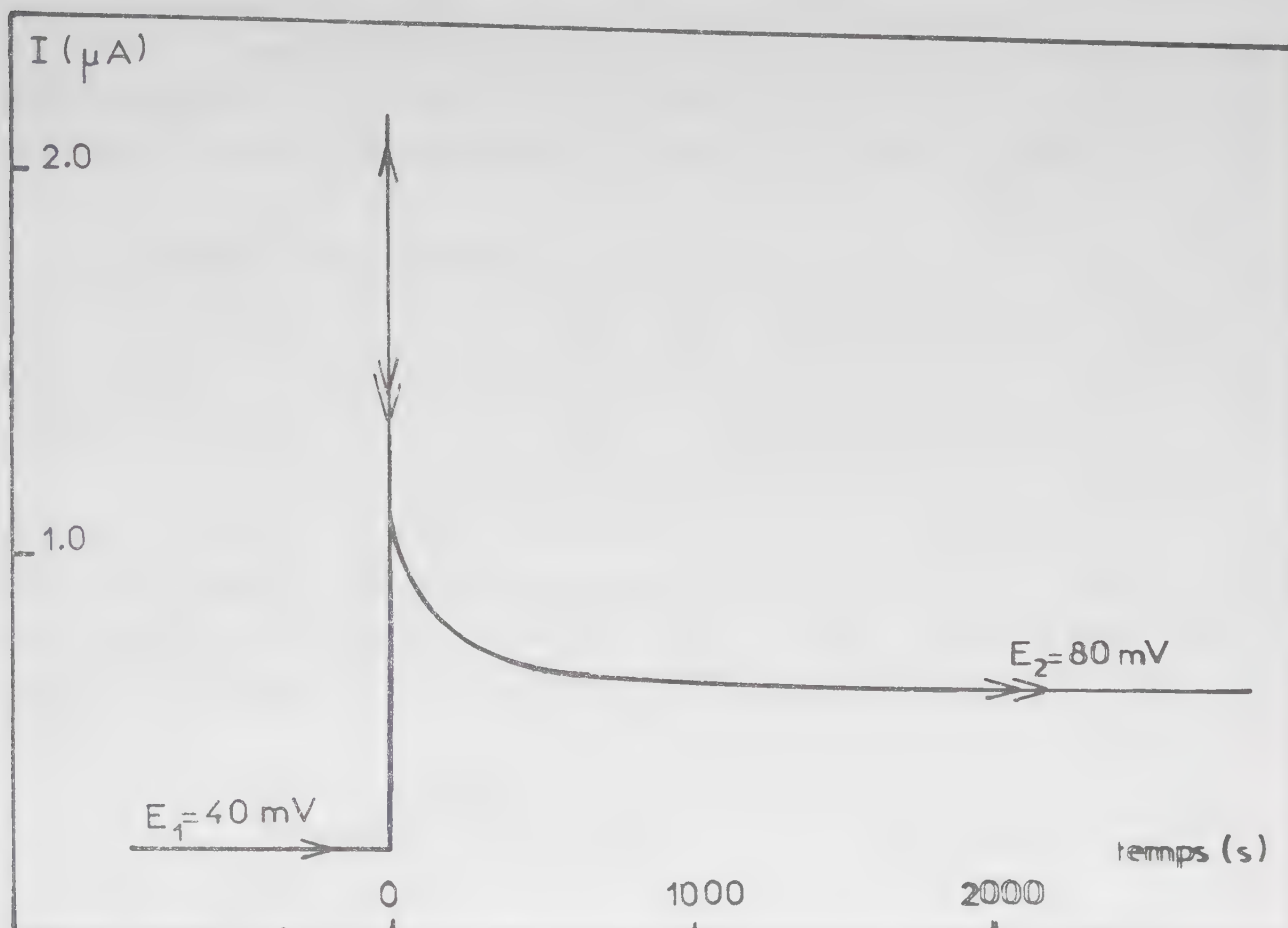


FIGURE 16

Variation de l'Intensité du courant en fonction du temps lors de la modification de la tension appliquée aux bornes de la cellule.

Le régime permanent pour des variations de E de 40 mV est atteint en quelques heures à $300^\circ C$ et en moins d'une heure à $400^\circ C$.

Nous avons fait varier E de 0 à 240 mV, intervalle de variation qui, compte tenu de la faible chute ohmique à travers la pastille de bromure cuivreux, correspond au domaine d'existence de la phase protoxyde entre la limite côté cuivre ($E = 0 \text{ mV}$) et côté oxyde cuivrique CuO ($E \sim 250 \text{ mV}$) dans la plage de température considérée.

REMARQUE : Si nous inversons le sens de la tension appliquée aux bornes de la cellule, l'électrolyse de CuBr a pour effet de déposer une couche de cuivre à l'interface $\text{Cu}_{2-X}\text{O}/\text{CuBr}$ et aucun régime transitoire n'est plus observé, la conductivité mesurée étant la conductivité totale du protoxyde entre deux électrodes de cuivre.

4162. Mesures brutes

Nous avons fait 120 mesures de l'intensité en fonction de la tension à 7 températures différentes comprises entre 300°C et 460°C sur un échantillon de protoxyde de section $S = 0,75 \text{ cm}^2$ et d'épaisseur $L = 0,33 \text{ cm}$.

Ces mesures sont reportées dans le tableau III (en annexe) et nous avons représenté sur la figure 17 la variation isotherme de l'intensité du courant traversant la cellule en fonction de la tension appliquée aux bornes.

417. Analyse des résultats

La chute ohmique entre les faces de l'échantillon de bromure cuivreux n'excède pas 0.15 mV/μA à 300°C et 1μV/μA à 450°C. En conséquence, la différence de potentiel électrique E entre les bornes de la cellule peut être considérée comme la chute de potentiel entre les extrémités de l'échantillon de protoxyde de cuivre.

Les caractéristiques courant-tension de la cellule représentées par la figure 17 sont donc celles de l'échantillon du $\text{Cu}_{2-\text{X}}\text{O}$ utilisé. La forme de ces courbes nous a conduit à appliquer aux couples (I, E) une répression exponentielle afin de chercher une expression analytique du type $I = A(e^{\frac{CE}{B}} - B)$ où A, B et C sont des paramètres ne dépendant que de la température.

4171. Première méthode

Nous avons optimisé A, B, C de façon à rendre minimale la somme

$$S = \sum_{i=1}^N \left| I_i - A(e^{\frac{CE_i}{B}} - B) \right|^2$$

où N est le nombre de mesures à une température déterminée, i entier variant de 1 à N. Nous avons utilisé la méthode de ROSENBROCK (83) sur ordinateur IBM 1800. Nous avons obtenu les résultats représentés dans le tableau IV. Les courbes $I = f(E)$ doivent passer par l'origine ce qui doit conduire à des valeurs de B voisines de 1. C'est ce que nous pouvons constater dans le tableau IV.

T°C	A μA	B	C Volt ⁻¹	s = $\sqrt{\frac{S}{N}}$ μA
336	0,0908	1,0151	17,44	0,008
370	0,1719	1,2448	16,32	0,021
400	0,2132	0,9720	16,49	0,038
423	0,3151	1,0728	15,76	0,034
432	0,4338	1,0535	15,19	0,075
456	0,7289	0,9973	14,41	0,072

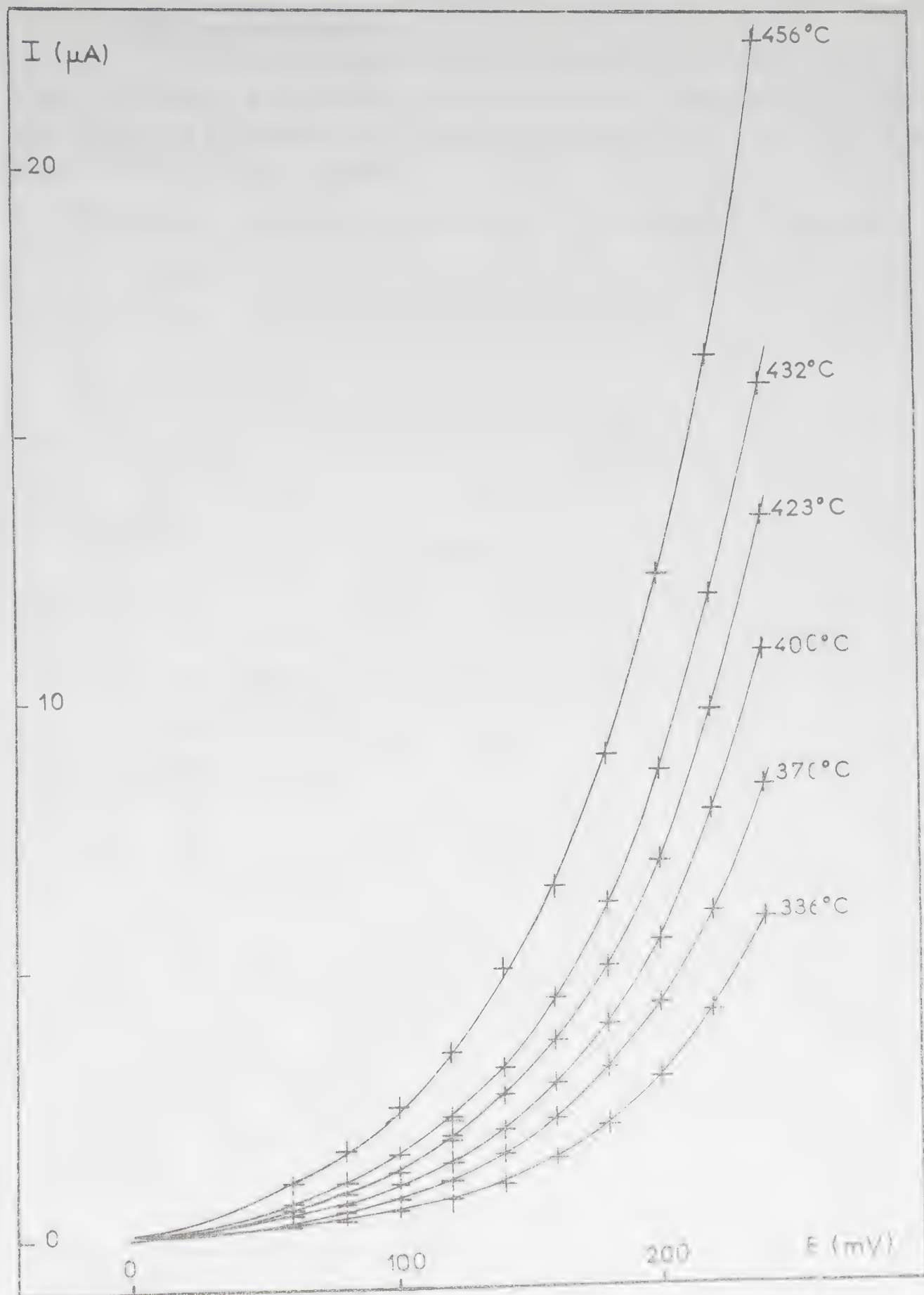


TABLE I

Intensité du courant stationnaire traversant la membrane de polyéthylène à 25°C.

4172. Deuxième méthode

La forme exponentielle étant confirmée pour les courbes courant-tension, nous donnons à B la valeur 1 et nous optimisons les coefficients A et C de la même manière que précédemment. Les résultats sont reportés dans le tableau V où nous avons également reporté la grandeur

$\beta = C \frac{RT}{F}$ où R est la constante des gaz parfait, F le Faraday et T la température en Kelvin.

Alors $I = A(e^{\beta EF/RT} - 1)$ ce qui revient à introduire l'activité du cuivre dans nos relations. En effet conformément à la relation (412c)

$$EF = g_{Cu}^o - g_{Cu}^L = - RT \text{ Log } a_{Cu}$$

où a_{Cu} est l'activité du cuivre à l'interface $Cu_{2-X}O/CuBr$

$$e^{\beta EF/RT} = \left| \frac{1}{a_{Cu}} \right|^\beta$$

TABLEAU V

T°C	A μA	C Volt ⁻¹	$\beta = C \cdot \frac{RT}{F}$	s = $\sqrt{\frac{S}{N}}$ μA
336	0,0909	17,43	0,914	0,027
370	0,1607	16,58	0,919	0,031
400	0,2152	16,45	0,954	0,038
423	0,3083	15,84	0,950	0,037
432	0,4253	15,27	0,928	0,077
456	0,7297	14,41	0,905	0,072

On constate que β n'est pas très différent de 1. Ceci nous conduit à utiliser une troisième méthode.

4173. troisième méthode

Nous avons cherché à voir si la différence de β à la valeur 1 était significative ; pour cela nous avons optimisé A pour la relation

$$I = A (e^{EF/RT} - 1)$$

Nous avons reporté dans le tableau VI les valeurs de A et s correspondantes. On constate que les écarts entre les valeurs mesurées et calculées deviennent importantes. Il n'est pas possible d'admettre d'après nos mesures que β = 1.

TABLEAU VI

T°C	A μA	s = $\sqrt{\frac{S}{N}}$ μA	F/RT Volt ⁻¹
336	0,0627	0,08	19,06
370	0,1158	0,12	18,05
400	0,1799	0,085	17,24
423	0,2565	0,11	16,67
432	0,3246	0,19	16,46
456	0,5181	0,31	15,92

4174. Conclusion

En conséquence, nous conserverons les valeurs du tableau V et les courbes représentatives de la figure 17 ont été tracées à l'aide de ces valeurs.

Nous pouvons déterminer la conductivité σ en fonction de E à l'aide des relations

$$I = A (e^{\beta EF/RT} - 1)$$

par

$$\sigma = \frac{L}{S} \frac{dI}{dE}$$

soit encore

$$\sigma = A\beta \frac{F}{RT} e^{\beta EF/RT} = \sigma_0 e^{\beta EF/RT} = \sigma_0 \left| \frac{1}{a_{Cu}} \right|^\beta$$

où σ_0 est la conductivité ionique de $Cu_{2-X}O$ à la température T pour l'activité du cuivre unitaire c'est à dire pour l'oxyde en équilibre avec le cuivre.

418. Discussion

La variation de l'importance du transport de matière en fonction de l'activité du cuivre est en accord avec la variation de la conductivité totale que nous avons déterminée. En effet, la conductivité ionique croît lorsque l'activité du cuivre décroît ce qui n'est compatible qu'avec le domaine A défini en III.

Dans ce domaine on a

$$(V'_{Cu}) = p = K_2^{1/4} P_{O_2}^{1/8}$$

Si le déplacement de matière était dû uniquement à des lacunes V'_{Cu} comme le supposait WAGNER (42) la conductivité de notre cellule serait également proportionnelle à $P_{O_2}^{1/8}$. Or elle est proportionnelle à $a_{Cu}^{-\beta}$ c'est à dire encore à $P_{O_2}^{\beta/4}$ où β est légèrement inférieur à 1.

Il nous faut considérer qu'une part importante du transport de matière se fait par l'intermédiaire des lacunes V_{Cu} dont la concentration est proportionnelle

à $P_{O_2}^{1/4}$ comme cela a été proposé déjà (17) (84).

Dans ces conditions, le transport de cuivre dans le protoxyde serait la somme de deux contributions l'une proportionnelle à $P_{O_2}^{1/8}$ et l'autre à $P_{O_2}^{1/4}$.

Pour séparer et comparer de façon assurée ces deux contributions il est intéressant d'augmenter le champ de mesures, en l'étendant vers des températures plus élevées telles que les équilibres entre lacunes soient établis de façon certaine.

En effet, en opérant à haute température, on ne risque pas qu'il subsiste de défauts "gelés" hors d'équilibre. On admet depuis les travaux de TAMMANN (43) que ces équilibres sont réalisés dans les oxydes pour des températures supérieures à la "température de TAMMANN", T_T liée dans ces composés à la température de fusion T_f par $T_T = 0,52 T_f$; pour le protoxyde de cuivre $T_T = 780$ K. Il est donc important d'effectuer sur cet oxyde des mesures de températures supérieures ; celles ci sont l'objet de la partie suivante de ce chapitre.

42. Conductivité ionique de $Cu_{2-x}O$ vers $800^\circ C$

La méthode de HEBB et WAGNER est limitée par l'étroitesse de la plage de température d'utilisation. En effet, les halogénures cuivreux ont un point de fusion relativement bas et sont par ailleurs volatils de façon appréciable bien avant la fusion.

C'est pourquoi, pour l'étude du protoxyde de cuivre et d'oxydes non stoechiométriques en général, nous avons mis au point une méthode nouvelle inspirée de la précédente mais présentant beaucoup moins de limites d'utilisation.

421. Principe

Nous déterminons la courbe courant-tension d'une cellule formée d'un empilement du métal M, de l'oxyde MO à étudier d'un oxyde ZO électrolyte parfait conduisant par les ions O^{--} , de l'oxyde MO puis enfin du métal M (figure 18)

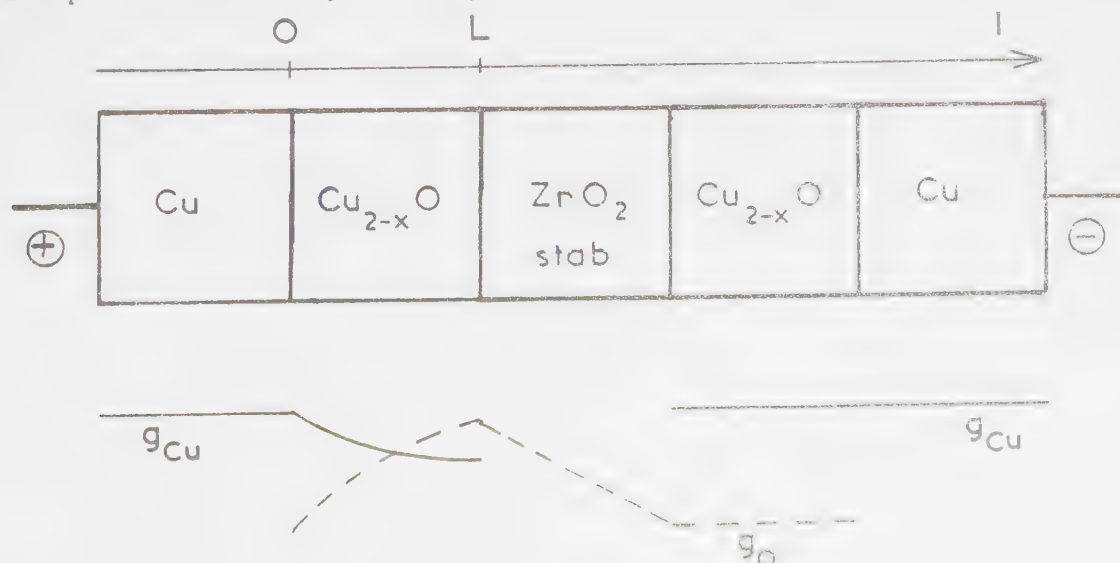


FIGURE 18

Cellule de Mesure et variation des potentiels chimiques de O et de Cu.

4211. Analyse selon la théorie de WAGNER

Initialement, en absence de tout champ électrique l'oxyde MO aussi bien en (a) anode qu'en (c) cathode tend à se mettre en équilibre thermodynamique avec le métal M. Si, cet équilibre étant réalisé, on applique une tension continue aux bornes d'une telle cellule, on polarise le système de la manière suivante : les ions O^{--} de ZO, migrent de MO(c) à MO(a) ; il tend à se former un déficit en oxygène dans MO(c) au contact avec ZO, donc formation du métal M puisque MO(c) déjà en équilibre avec M ne peut plus perdre d'oxygène en restant sous une seule phase. L'oxyde MO(c) reste donc en équilibre avec le métal M dans sa totalité et sa conductivité totale (ionique et électronique) est responsable du passage du courant en son sein.

De l'autre côté de ZO, il n'en est pas de même et l'arrivée des ions O^{--} à l'interface ZO-MO(a) enrichit l'oxyde en oxygène en modifiant sa stoechiométrie. Il s'établit dans MO(a) un gradient de concentration stationnaire en oxygène (et respectivement en métal, les deux potentiels chimiques du métal et de l'oxygène étant constamment liés par la relation de GIBBS-DUHEM) puisqu'à l'autre extrémité MO(a) est en équilibre avec le métal M. Ce gradient de potentiel chimique des constituants donne lieu à un courant ionique. En revanche, il ne peut subsister en MO(a) de courant électronique, car comme ZO ne peut apporter des électrons ou évacuer des porteurs p puisqu'il est conducteur ionique parfait, les éventuels porteurs ne peuvent prendre naissance que dans MO(a) par modification de la stoechiométrie de cet oxyde ; ce courant électronique cesse donc dès que l'état stationnaire est établi. Nous retrouvons ici le schéma déjà décrit en 411.

La dérivée du courant I en fonction de la tension E fournit, pour un échantillon MO(a) de longueur L et de section S, sa conductivité ionique σ par

$$\sigma = \frac{L}{S} \frac{dI}{dE}$$

La conductivité σ obtenue est celle d'un oxyde, dont la composition est telle que le potentiel chimique de l'oxygène g_O y soit relié à la valeur de la tension E imposée par

$$g_O - g_O^* = 2EF$$

où g_O^* est le potentiel chimique de l'oxygène dans l'oxyde MO en équilibre avec le métal M.

La composition correspondant au potentiel g_O est celle d'un oxyde MO en équilibre avec l'oxygène sous une pression P_{O_2} telle que

$$g_O - g_O^* = 2EF = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}^*}$$

où $P_{O_2}^*$ est la valeur de la pression d'oxygène lorsque l'oxyde est en équilibre avec le métal.

4212. Application au protoxyde de cuivre

Il existe divers électrolytes solides conduisant par les ions O^{--} susceptibles d'être utilisés dans des cellules du type décrit.

Le caractère de bon électrolyte solide pourra être défini pour chacun d'eux par la faible valeur de son nombre de transport électronique qui dépend en général du potentiel chimique de l'oxygène dans les conditions où cet électrolyte travaille.

C'est ainsi que la zircone stabilisée à la chaux (44) (45) ou à l'oxyde d'Yttrium (46) (47) sera constamment un électrolyte parfait pour étudier la conductivité ionique du protoxyde de cuivre puisque la plus basse pression d'oxygène en équilibre avec ce dernier vers 700°C est encore de 10^{-10} atmosphères.

422. Réalisation pratique

4221. Appareillage

L'appareillage utilisé ne diffère de celui décrit en 323 que par les cellules de mesure utilisées.

4222. Cellules de mesure

Nous avons utilisé successivement trois cellules de mesures conformes au schéma de principe décrit en 421.

42221. Cellule 1.

L'électrolyte utilisé était la zircone stabilisée à la chaux fabriquée par les Etablissements DESMARQUEST sous licence ZIRCOA. Nous avons choisi la zircone à 15 % de chaux en mole qui est la meilleure conductrice des zircons stabilisés à la chaux (48). La cellule est symétrique par rapport au disque de zircone. Les deux disques de protoxyde de cuivre ont été préparés selon la méthode décrite en 23 à partir de cuivre électrolytique qui compose les deux électrodes. Le contact électrique entre les barres d'acier servant d'amenées de courant et les électrodes de cuivre est assuré par des fils de cuivre soudés de façon autogène dans les électrodes et serrés par des vis dans les barres d'acier. Ces fils de cuivre traversent des capillaires d'alumine insérés entre les électrodes et les barres d'acier et qui ont été rectifiés de façon à coulisser exactement dans le tube d'alumine enserrant la cellule, assurent par là une relative étanchéité vis à vis de l'atmosphère gazeuse.

42222. Cellule 2.

Cette cellule ne diffère de la précédente que par l'utilisation de zircone stabilisée à 10 % d'oxyde d'Yttrium en moles meilleure conductrice que la zircone stabilisée à la chaux (49) (50) (51) et qui nous a été fournie par le Laboratoire d'Electrochimie de L'Institut National Polytechnique de Grenoble.

42223. Cellule 3.

Alors que dans les cellules précédentes nous utilisons le cuivre électrolytique 4n, nous utilisons dans cette cellule le cuivre spectroscopiquement pur 6n tant pour la préparation des échantillons de protoxyde que pour les électrodes. La zircone utilisée était $(2\text{rO}_2)_{0,90} (\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$ comme dans la cellule 2.

Le passage du courant est établi par contact direct des électrodes avec les barres d'acier. Les électrodes de cuivre mesurent 2cm de longueur dimension suffisante étant donné la valeur des coefficients d'hétérodifusion des métaux dans le cuivre pour que les interfaces cuivre-oxyde restent intacts pendant plus d'une année. Le relatif isolement du centre de la cellule vis à vis de l'atmosphère extérieure précédemment assuré par des capillaires d'alumine a été réalisé de la manière suivante : la cellule est chauffée à 800°C température à laquelle le cuivre commence à être malléable et une pression de plusieurs dizaines d'atmosphères est exercée sur la cellule dans la direction de son axe ; les électrodes "gonflent" et viennent coller exactement à la paroi du tube d'alumine entourant la cellule.

423. Mesures.

4231. Conduite des expériences

La mise en place de la cellule et les préliminaires de mise en circulation de l'argon purifié dans l'appareillage sont identiques au processus décrit en 331 pour les mesures de conductivité totale. Les expériences ont été conduites de deux manières différentes pour la cellule 1 d'une part et pour les cellules 2 et 3 d'autre part.

42311. Cellule 1.

La cellule est soumise à des tensions continues croissantes puis décroissantes à température constante. A chaque variation de tension aux bornes de la cellule à partir d'un état stationnaire, l'intensité varie brusquement passe par un extrêmmum très aigu et tend vers une nouvelle valeur stationnaire avec un sens de variation opposé au sens initial. Ce phénomène correspond bien à l'apparition lors du régime transitoire d'une forte composante électronique qui diminue progressivement en accord avec le schéma de principe exposé en 41.

L'instauration d'une intensité stationnaire dure une journée vers 700°C et quelques heures vers 800°C. La tension est changée après observation d'une intensité stable pendant plus d'une heure.

Des mesures effectuées de cette manière par tensions croissantes puis décroissantes à 700°C ainsi qu'à 807°C (figure 19 et 20) ont montré qu'une évolution lente des produits se poursuivait longtemps.

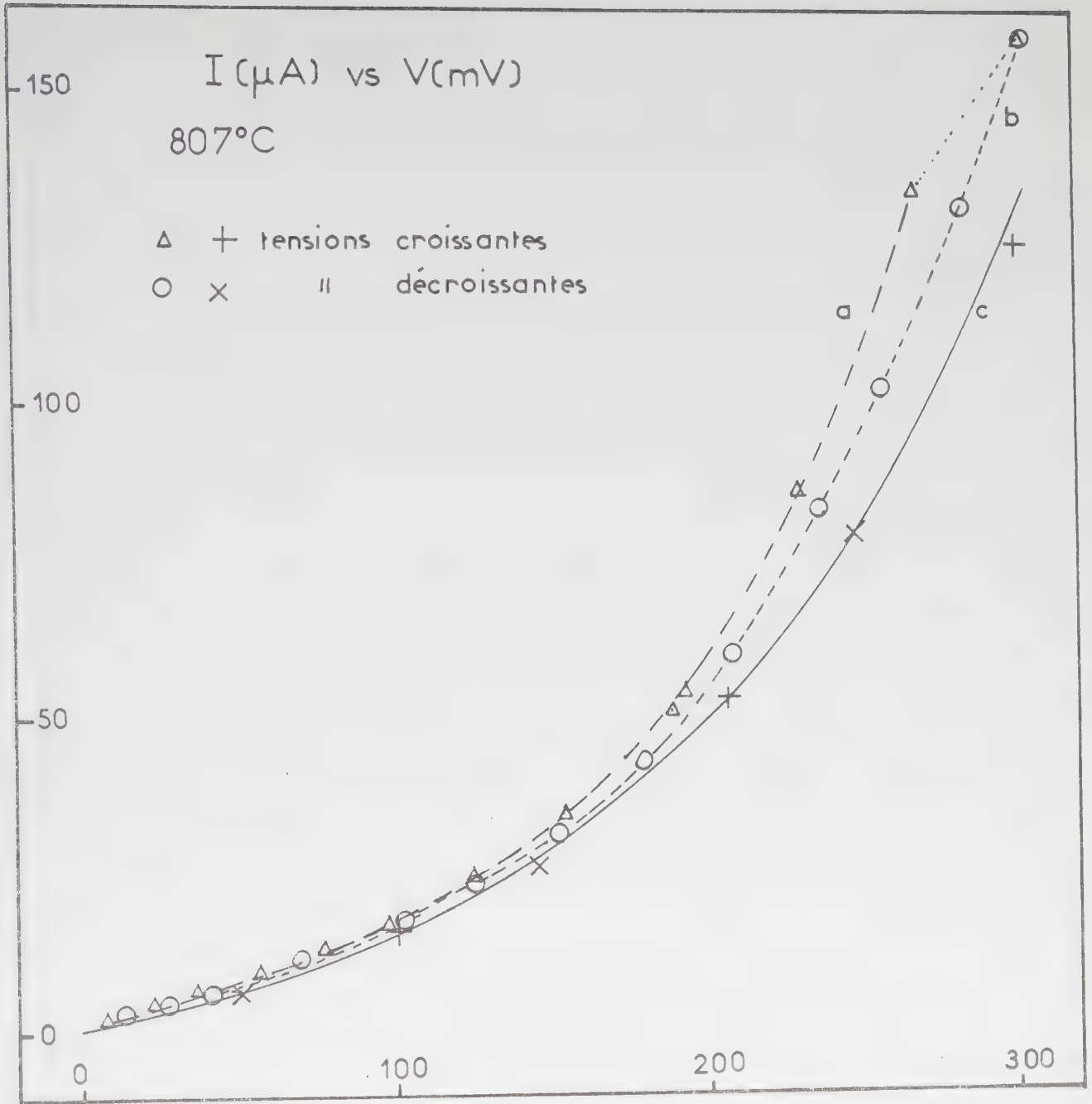


FIGURE 19

Courbes courant-tension de la cellule 1 à 807°C.

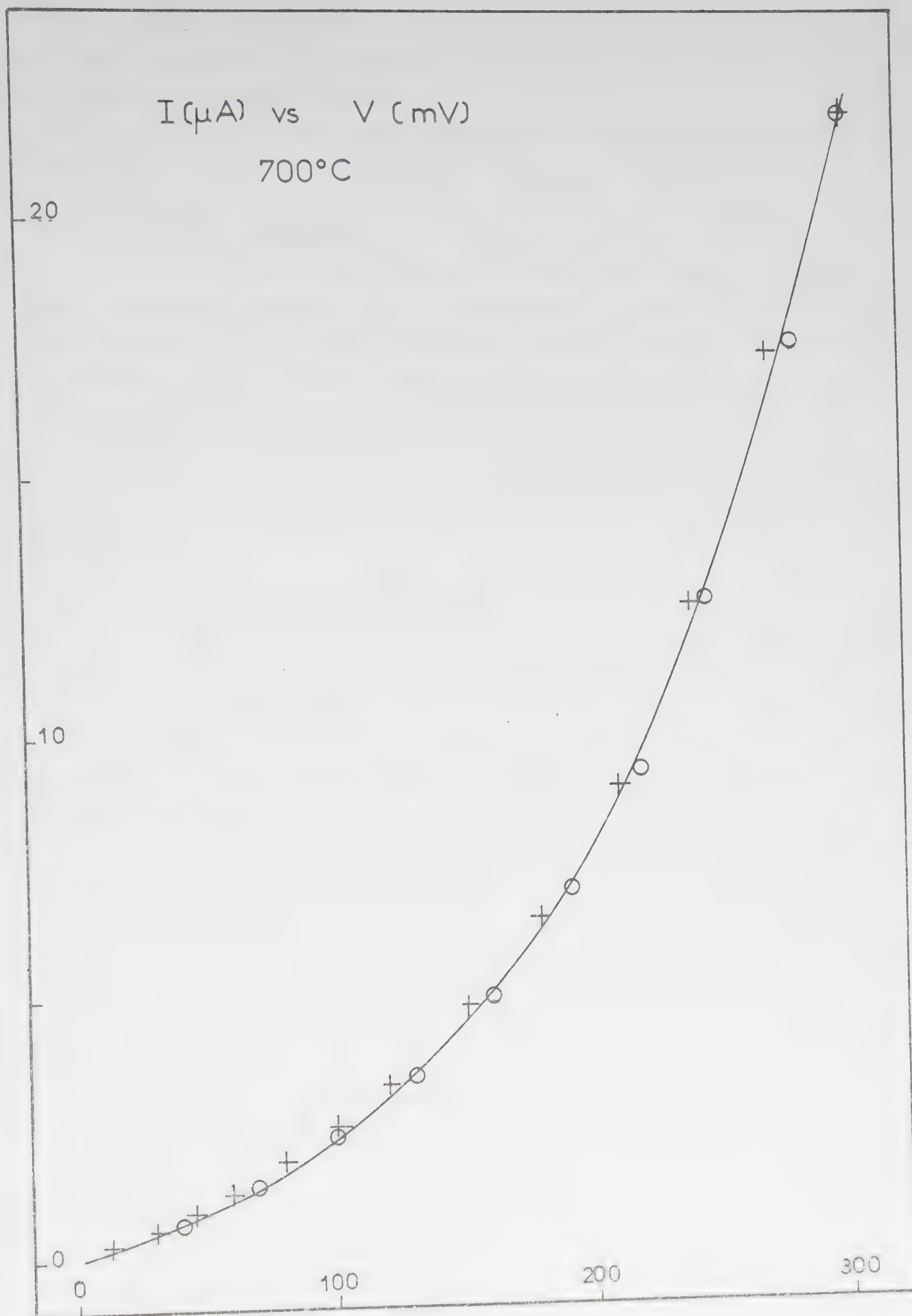


FIGURE 20

Courbes courant-tension de la cellule à $700^{\circ}C$.

Il est probable que ces évolutions proviennent de la lenteur de la mise en équilibre des différents composants de la cellule à partir de leur état initial à température ambiante.

Un autre mode opératoire a été appliqué aux deux autres cellules.

42312. Cellules 2 et 3.

Nous avons effectué une stabilisation de la cellule sous une tension légèrement inférieure à celle correspondant à l'équilibre de phase $\text{Cu}_{2-X}\text{O}/\text{CuO}$ (environ 300 mV) jusqu'à ce que l'intensité traversant la cellule soit stable pendant plusieurs jours. Le temps nécessaire a été de 1 mois à 692°C, 15 jours à 800°C et une semaine à 858°C. Les mesures à tension décroissante puis croissante ont été ensuite reproductibles ainsi que le montrent les figures 21 et 22.

Il est possible que cette méthode ait accéléré l'élimination de défauts spécifiques des basses températures et qu'ainsi on atteigne plus rapidement l'équilibre.

4232. Conductivité de la zircone

Afin de déterminer la chute de potentiel réelle E entre les faces de l'échantillon de Cu_{2-X}O anodique, il est nécessaire de connaître la résistance des pastilles de zircone stabilisée utilisées afin de tenir compte des chutes ohmiques entre les bornes de ces pastilles ; la chute ohmique entre les bornes de l'échantillon de Cu_{2-X}O cathodique est négligeable étant donné l'ordre de grandeur respectif des nombres de transport électronique et ionique dans le protoxyde de cuivre.

La détermination de la conductivité des zircons stabilisés a fait l'objet de nombreux travaux, les plus complets étant ceux de TIEN et SUBBARAO (48) pour $(\text{ZrO}_2)_{0,85}(\text{CaO})_{0,15}$ et de STRICKLER et CARLSON (49) pour $(\text{ZrO}_2)_{0,90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,10}$.

Nous avons nous-même procédé à quelques vérifications en mesurant à l'aide d'un pont Philips sous 50 et 1000 Hz la résistance de nos cellules c'est à dire en fait, la résistance de l'échantillon de zircone stabilisée entre deux électrodes $\text{Cu}/\text{Cu}_{2-X}\text{O}$.

Pour la cellule contenant la zircone stabilisée à la chaux nous avons obtenu pour un échantillon d'épaisseur 0,50 cm et de section $0,75 \text{ cm}^2$

$$R = 490 \, \Omega \text{ à } 700^\circ\text{C} \quad \text{soit } \log \sigma = -2,87$$

$$R = 100 \, \Omega \text{ à } 807^\circ\text{C} \quad \text{soit } \log \sigma = -2,18$$

en bon accord avec TIEN et SUBBARAO.

Pour les cellules contenant la zircone stabilisée à l'oxyde d'Ythium - épaisseur 0,4 cm section $0,70 \text{ cm}^2$

$$R = 105 \, \Omega \text{ à } 692^\circ\text{C} \quad \log \sigma = -2,26$$

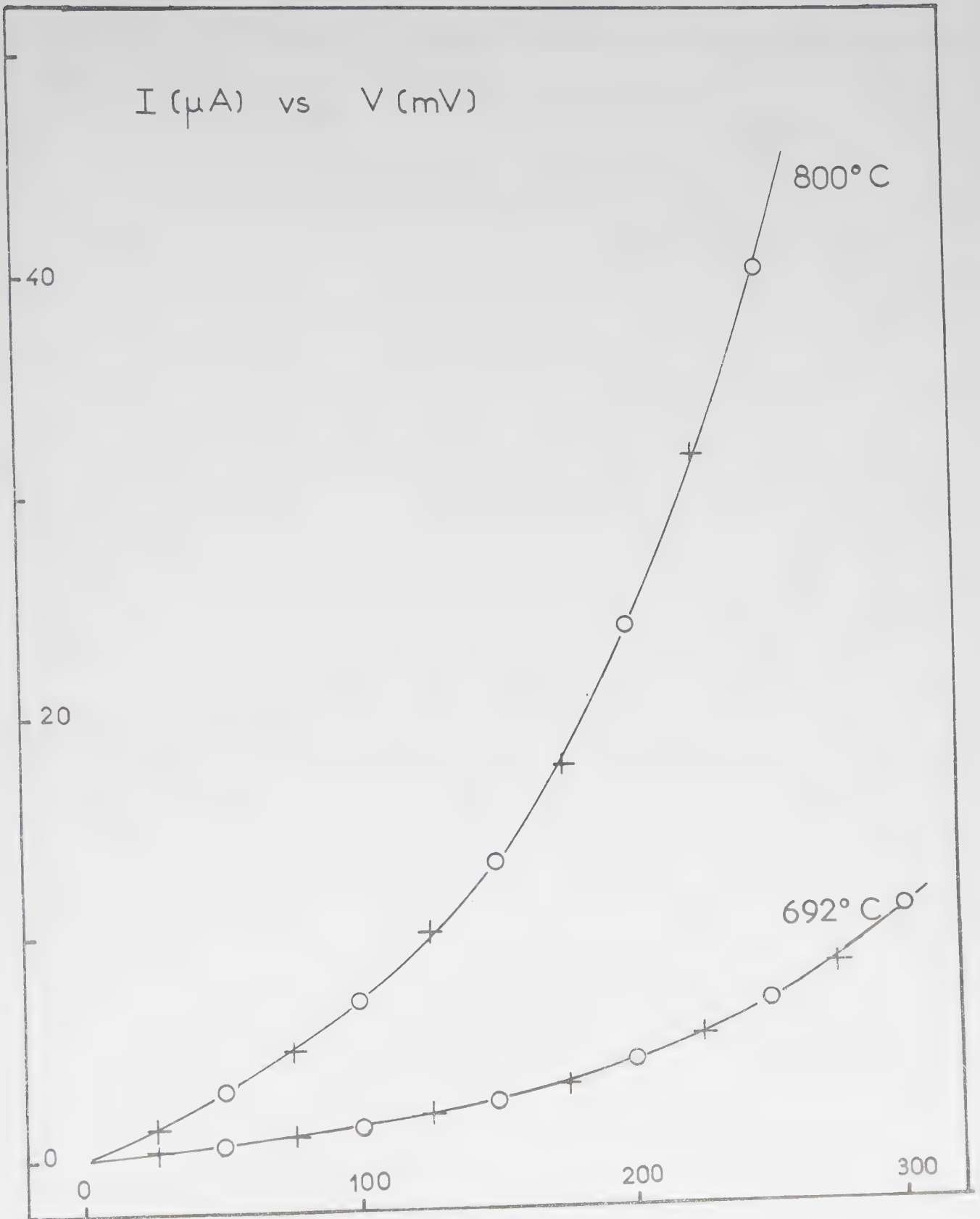


FIGURE 21

Courbes courant-tension de la cellule 2.

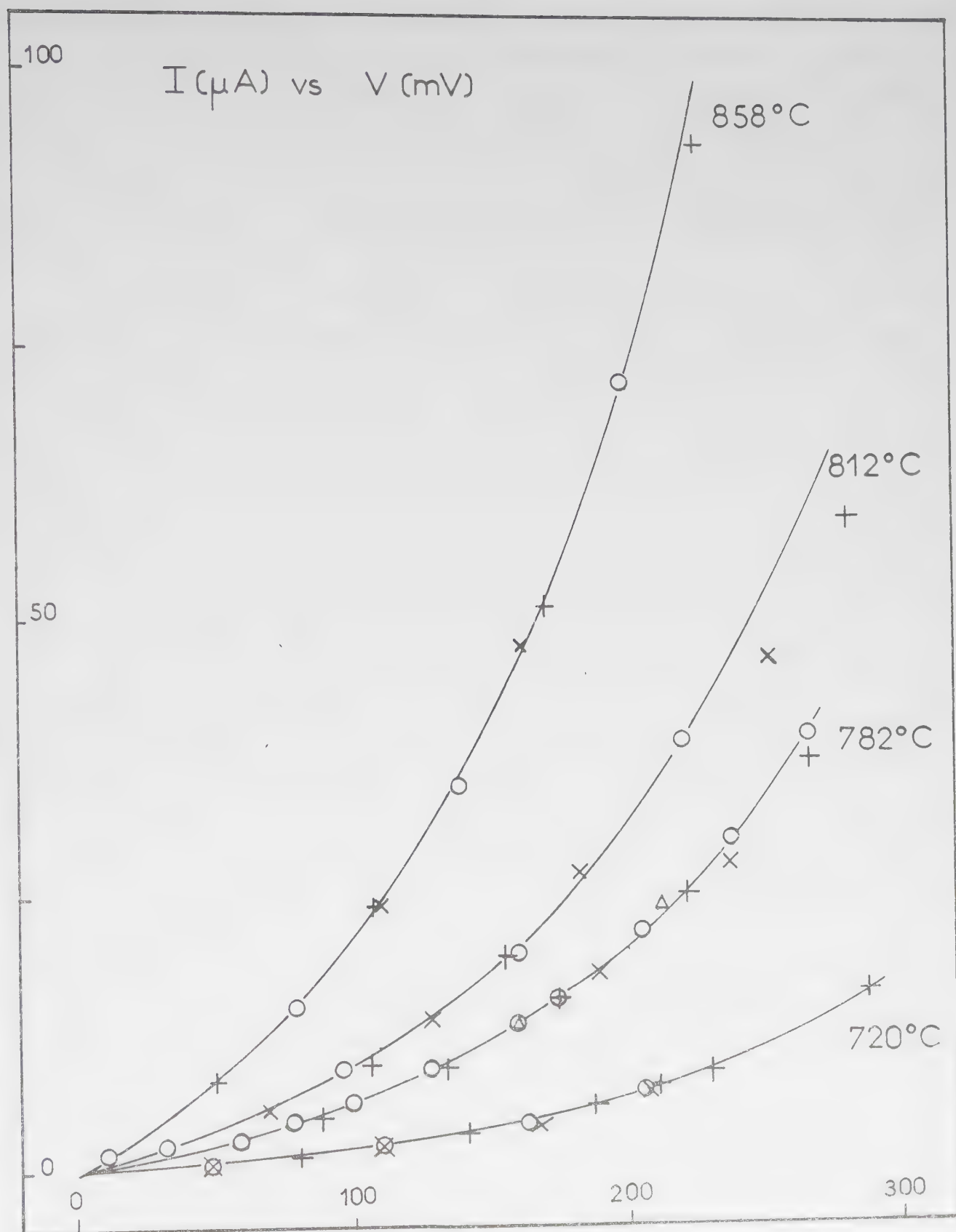


FIGURE 22

Courbes courant-tension de la cellule 3.

- épaisseur 0,5 cm section 0,70 cm²

R = 18 Ω à 858°C

$\log \sigma = -1,40$

en bon accord avec les mesures de STRICKER et CARLSON et celles de ANTHONY et al (50).

Cet accord avec les mesures précitées est un contrôle de la qualité des produits utilisés ; par ailleurs, le fait que les conductivités que nous avons mesurées et qui correspondent aux pressions d'oxygène à l'équilibre de phase $\text{Cu}_{2-\text{X}}\text{O}/\text{Cu}$ soient égales à celles déterminées dans l'air par les auteurs précités, montre bien que la conductivité de la zircone est indépendante de la pression d'oxygène dans tout le domaine d'existence du protoxyde et que la conductivité est dans ce domaine purement ionique.

Connaissant la résistance R de nos pastilles de zircone nous avons pu effectuer les corrections déterminant E tension entre les faces des échantillons de protoxyde anodique en fonction de la tension V appliquée aux bornes de la cellule et de l'intensité I la traversant par

$$E = V - RI$$

La correction RI est au plus égale à 3 % de V.

424. Mesures brutes.

Les mesures de l'intensité I traversant la cellule ont été reportées dans les tableaux VII, VIII et IX (en annexe) en fonction de V et E.

Nous avons représenté sur les figures 19, 20, 21, 22 la variation de I en fonction de V pour les cellules 1, 2, 3 et sur les figures 23 et 24 la variation de I en fonction de V pour les trois cellules à l'équilibre, la valeur de I étant ramenée aux dimensions de l'échantillon de protoxyde anodique de la cellule 3 soit :

épaisseur 0,35 cm section : 0,70 cm²

alors que les dimensions dans les autres cellules étaient :

cellule 1 : - épaisseur 0,23 cm section : 0,75 cm²

cellule 2 : - épaisseur 0,40 cm section : 0,70 cm².

Il apparaît qualitativement sur les figures 23 et 24 une bonne concordance entre les mesures effectuées avec les trois cellules. Ceci montre que nos mesures ont été indépendantes du type de zircone stabilisée utilisée d'une part et de la nature du cuivre utilisé pour les électrodes et la préparation du protoxyde d'autre part.

425. Analyse des résultats

4251. Variation de la conductivité ionique en fonction de l'activité du cuivre ou de l'oxygène à température constante.

La forme des caractéristiques isothermes courant-tension nous conduit à chercher pour les représenter une expression analytique de la forme

$$I = K (e^{\frac{BEF}{RT}} - 1)$$

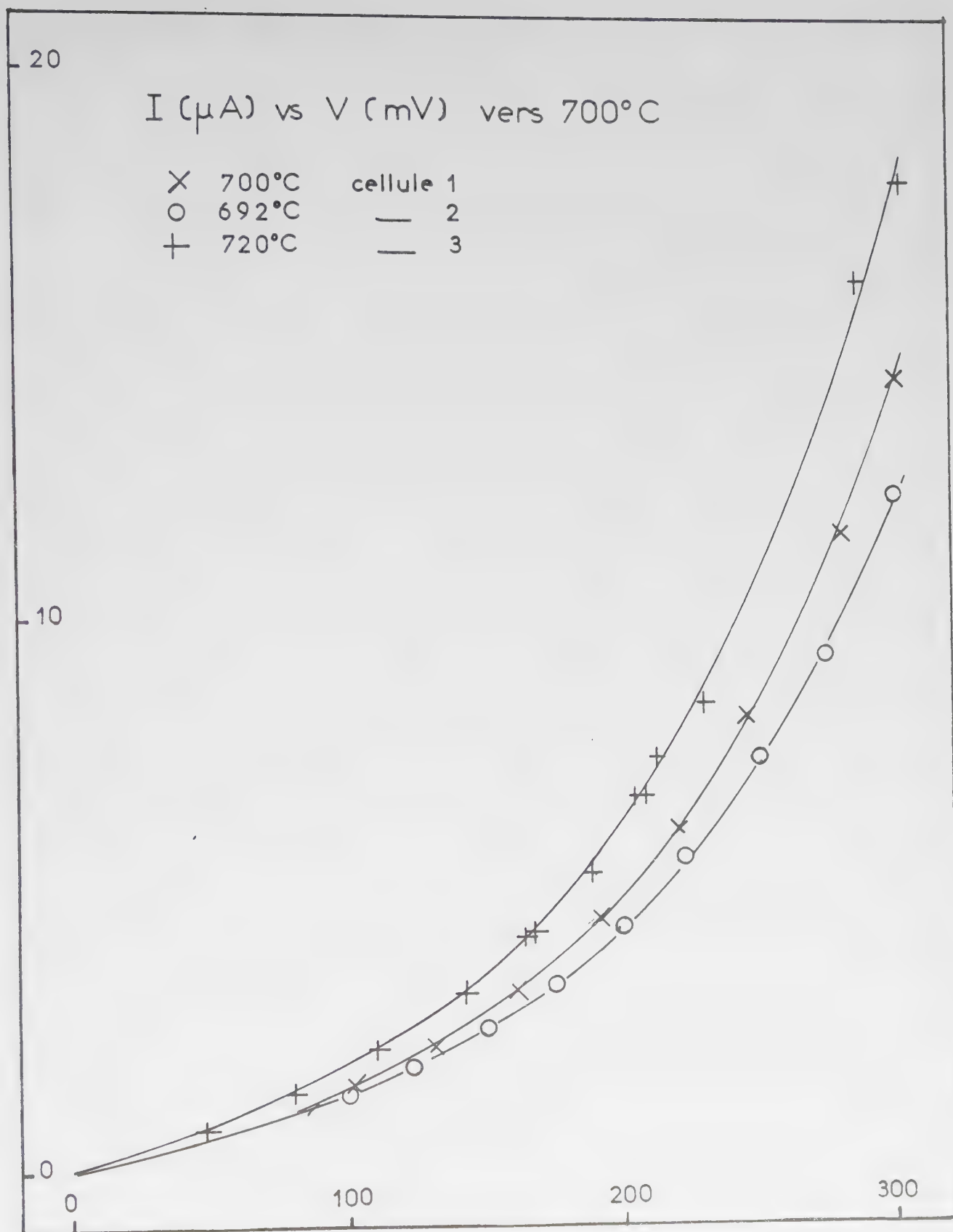


FIGURE 23

Courbes courant-tension vers $700^{\circ}C$ des cellules 1, 2, 3, ramenées aux dimensions de la cellule 3.

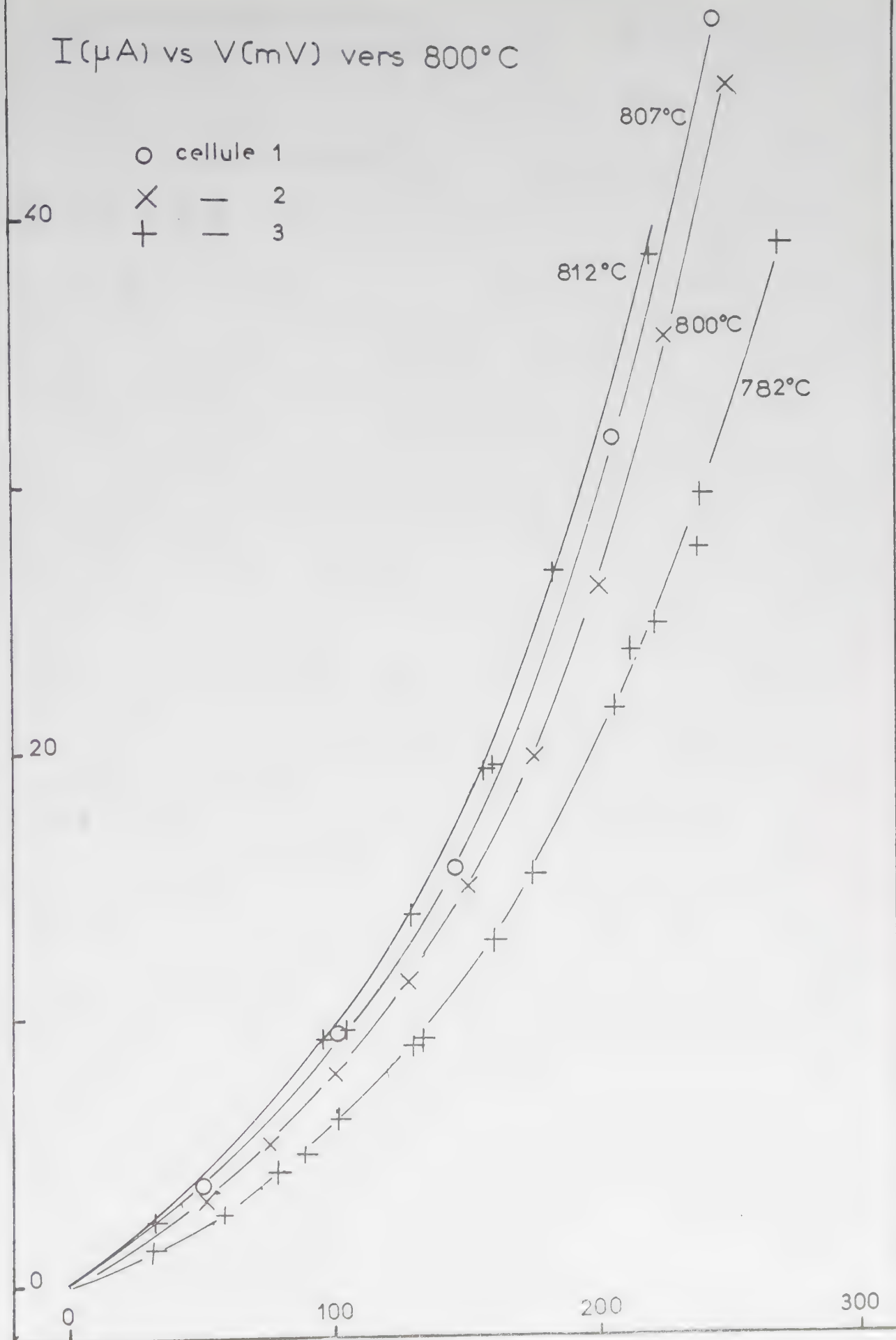


FIGURE 24

Courbes courant-tension vers $800^{\circ}C$ des cellules 1, 2, 3, ramenées aux dimensions de la

ou encore en utilisant comme variable de travail $x = \frac{EF}{RT} = -\ln |a_{\text{Cu}}|_L$ où $|a_{\text{Cu}}|_L$ est l'activité du cuivre à l'interface $\text{Cu}_{2-X}^{(a)}/\text{ZrO}_2$

$$I = K (e^{\beta x} - 1) \quad (4251a)$$

D'où l'on tire par

$$\sigma = \frac{L}{S} \frac{dI}{dE} = \frac{L}{S} \frac{dI}{dx} \frac{dx}{dE}$$

$$\sigma = \frac{L}{S} K \frac{\beta F}{RT} e^{\beta x}$$

$$\ln \sigma = C(T) + \beta x \quad (4251b)$$

où $C(T)$ est une fonction de la température et des dimensions de l'échantillon de protoxyde.

Une dérivation des caractéristiques courant-tension par la méthode de GIBERT et BROCHE (52) nous a permis de tracer des courbes $\log_{10} \sigma$ en fonction de x (figure 25) qui montre que la valeur de β est sensiblement 0,8 et que les caractéristiques peuvent être assez bien représentées par

$$I = K (e^{0,8x} - 1) \quad (4251c)$$

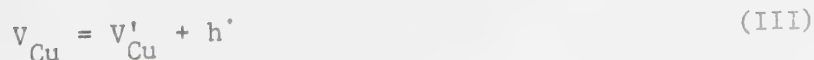
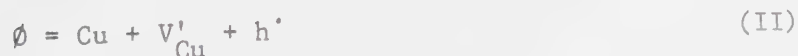
soit

$$\log_{10} \sigma = f(T) - 0,8 \log_{10} a_{\text{Cu}} = g(T) + \frac{1}{5} \log_{10} P_{\text{O}_2} \quad (4251d)$$

Il faut noter que la forme de cette loi de variation de la conductivité ionique est identique à celle déterminée par WAGNER et HAMMEN (14) pour le déficit en cuivre de Cu_{2-X}^0 en fonction de la pression d'oxygène.

Un tel résultat confirme les conclusions que nous avons tirées de nos mesures de la conductivité ionique à plus basse température et se trouve parfaitement en accord avec nos mesures de la conductivité totale.

Nous avons en effet pu montrer le caractère p de la conductivité totale correspondant au domaine A défini en III et pour lequel nous rappelons les équilibres pseudo-chimiques entre les lacunes et les composants de l'oxyde



et l'équation de neutralité électrique

$$(V'_{\text{Cu}}) = p \quad (\text{IV})$$

Les conductivités étant à température constantes proportionnelles à la concentration des porteurs nous avons pu montrer à partir de notre étude de la

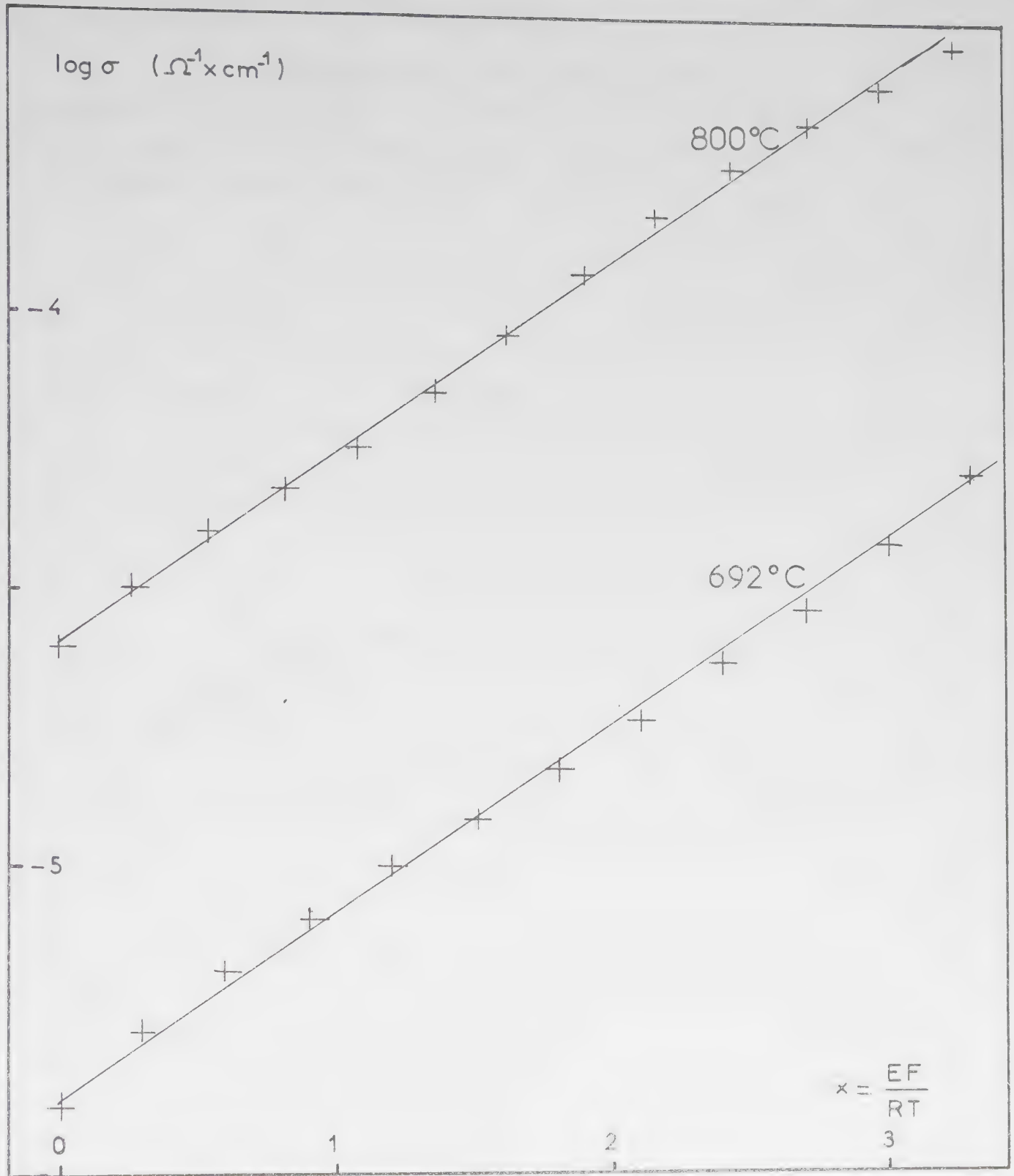


FIGURE 2

Variation isotherme de la conductivité "ionique" de $\text{Cu}_2 - x^0$ en fonction du logarithme de l'activité du cuivre déduite des mesures sur la cellule 2 par la méthode de GIBERT et BROCHE.

conductivité totale que la concentration p des trous libres était proportionnelle à $a_{\text{Cu}}^{-1/2}$ ou à $P_{\text{O}_2}^{1/8}$.

La concentration de V'_{Cu} étant égale à p (IV) elle est également proportionnelle à $a_{\text{Cu}}^{-1/2}$ ou $P_{\text{O}_2}^{1/8}$ et si la conductivité électrique de notre cellule était exclusivement liée à la diffusion d'ions Cu^+ par les lacunes V'_{Cu} , cette conductivité serait également proportionnelle à $a_{\text{Cu}}^{-1/2}$ ou $P_{\text{O}_2}^{1/8}$.

La variation en $P_{\text{O}_2}^{1/5}$ trouve son interprétation dans la contribution des lacunes neutres V_{Cu} à la diffusion mais cette interprétation nécessite de reprendre l'analyse de notre cellule pour compléter celle que nous avons donnée en 411 et 421 et qui dans le cadre de la théorie de WAGNER ne prévoyait que la contribution d'entités chargées (ions ou lacunes chargées).

L'instauration d'un gradient de potentiel chimique du cuivre dans l'échantillon de protoxyde anodique entraîne corrélativement un gradient de concentration des lacunes neutres V_{Cu} selon l'équilibre pseudo-chimique



Ces lacunes permettent le transport de cuivre atomique Cu avec un flux

$$J_{\text{Cu}} = - L_{V_{\text{Cu}}} \left| \frac{\partial g_{\text{Cu}}}{\partial l} \right|$$

La recombinaison de ces atomes de cuivre avec les ions d'oxygène à l'interface protoxyde-zircone entraîne d'émission d'un électron par atome de cuivre selon



Ces électrons peuvent diffuser grâce aux trous électroniques jusqu'à l'anode de cuivre, avec un flux

$$J_{e1} = - L_{e1} \frac{\partial \eta}{\partial l}$$

Ce flux électronique est exactement égal en valeur absolue au flux de cuivre J_{Cu} puisqu'un électron est émis chaque fois qu'un atome de cuivre diffusant à travers le protoxyde atteint son interface avec la zircone stabilisée et que par ailleurs, lorsque le régime stationnaire est atteint : il n'y a plus de variation de l'écart à la stoechiométrie et la zircone stabilisée conducteur ionique par les ions O^{--} n'amène pas d'électrons libres. Le flux d'électrons J_{e1} migrant en sens contraire des atomes de cuivre est donc directement opposé à J_{Cu}

$$J_{e1} = - J_{\text{Cu}}$$

(4251e)

Ce flux de particules donne lieu à un flux électrique j_{cl}

$$j_{el} = -e J_{el} = e L_{el} \frac{\partial \eta_{el}}{\partial l}$$

et selon (4251e)

$$j_{el} = e J_{Cu} = -e L_{V_{Cu}} \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l}$$

En introduisant la conductivité électronique σ_{el}

$$j_{el} = \frac{\sigma_{el}}{F} \frac{\partial \eta_{el}}{\partial l} = - \frac{\sigma_{V_{Cu}}}{F} \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l} \quad (4251f)$$

en appelant par définition $\sigma_{V_{Cu}}$ la quantité $eFL_{V_{Cu}}$.

Ce courant s'ajoute à celui dû à la diffusion des ions Cu^+ par les lacunes V'_{Cu} avec un flux de matière

$$J_{Cu^+} = -L_{V'_{Cu}} \left| \frac{\partial \eta_{Cu^+}}{\partial l} \right| = -L_{V'_{Cu}} \left| \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l} - \frac{\partial \eta_{el}}{\partial l} \right|$$

donnant lieu à un flux électrique :

$$j_{Cu^+} = e J_{Cu^+} = - \frac{\sigma_{V'_{Cu}}}{F} \left| \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l} - \frac{\partial \eta_{el}}{\partial l} \right|$$

$$\text{où } \sigma_{V'_{Cu}} = e F L_{V'_{Cu}}$$

Le flux électrique total sera donc

$$j = j_{el} + j_{Cu^+} = e (J_{Cu} + J_{Cu^+})$$

soit en éliminant $\frac{\partial \eta_{el}}{\partial l}$ par (4251f)

$$j = - \frac{\sigma_{V_{Cu}}}{F} \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l} - \frac{\sigma_{V'_{Cu}}}{F} \left(1 + \frac{\sigma_{V_{Cu}}}{\sigma_{el}} \right) \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l}$$

Le protoxyde étant un semi conducteur au caractère de conducteur électronique nettement prédominant - ce que nous vérifierons plus loin - il s'ensuit que

$$\sigma_{el} \gg \sigma_{V_{Cu}}$$

et pratiquement

$$j = - \left| \frac{\sigma_{V_{Cu}} + \sigma_{V'_{Cu}}}{F} \right| \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l} = - \frac{\sigma}{F} \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l}$$

Les grandeurs $\sigma_{V'_{Cu}}$ et $\sigma_{V_{Cu}}$ seront respectivement proportionnelles aux concentrations des défauts V'_{Cu} et V_{Cu} et la conductivité σ à travers notre cellule doit donc s'exprimer par :

$$\sigma = \alpha (V'_{Cu}) + \beta (V_{Cu}) \quad (4251g)$$

où α et β sont des fonctions de la température. Les caractéristiques courant-tension seront donc représentées par une relation de la forme :

$$I = A (e^{x/2} - 1) + B (e^x - 1) \quad (4251h)$$

La relation (4251a) est alors une forme approchée de (4251h).

Nous avons déterminé les paramètres A et B en minimisant pour chaque caractéristique courant-tension l'expression

$$S = \left| I - A (e^{x/2} - 1) - B (e^x - 1) \right|^2$$

Les valeurs de I calculées par (4251h) et reportées dans les tableaux VII, VIII et IX montrent qu'une telle expression analytique représente nos mesures avec un bon accord.

Posant

$$a = A \frac{L}{S} \quad \text{et} \quad b = B \frac{L}{S}$$

afin de tenir compte des dimensions géométriques des différents échantillons, la conductivité σ à températures constantes est alors bien représentée par une expression de la forme (4251g) que nous pouvons écrire

$$\sigma = a \frac{F}{2RT} e^{x/2} + b \frac{F}{RT} e^x$$

Les valeurs de A, B, a, b sont reportées au tableau X (en annexe).

4252. Variation de la conductivité ionique et du coefficient d'autodiffusion du cuivre dans le protoxyde en fonction de la température.

Nous venons de montrer qu'à température constante, la conductivité ionique dans notre cellule est bien représentée si nous tenons compte de la participation des lacunes ionisées V'_{Cu} et neutres V_{Cu} à la diffusion du cuivre.

Pour assurer la validité de cette représentation, il est nécessaire de vérifier qu'elle correspond bien à des processus thermiquement activés pour l'autodiffusion du cuivre à travers ces lacunes.

Il est préférable de travailler sur les coefficients de diffusion plutôt que sur les conductivités car on admet généralement pour les coefficients de diffusion des expressions de la forme

$$D = D_0 e^{-\frac{\Delta H_d}{RT}}$$

soit

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{\Delta H_d}{RT}$$

et en première approximation, à activité constante du constituant, le logarithme du coefficient de diffusion varie linéairement avec la température

réciproque.

Reprenons l'expression du flux électrique j établie en 4251

$$j = - \left(\frac{\sigma_{V_{Cu}}}{F} + \frac{\sigma_{V'_{Cu}}}{F} \right) \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l}$$

Ce flux électrique correspond à un flux de matière total J pratiquement égal à

$$J = - (L_{V_{Cu}} + L_{V'_{Cu}}) \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l} = - L_{Cu} \frac{\partial g_{Cu}}{\partial l}$$

avec

$$\begin{aligned} L_{Cu} &= L_{V_{Cu}} + L_{V'_{Cu}} = \frac{\sigma_{V_{Cu}} + \sigma_{V'_{Cu}}}{eF} = \frac{\sigma}{eF} \\ &= \frac{a}{2eRT} e^{x/2} + \frac{b}{eRT} e^x \end{aligned}$$

Le coefficient d'autodiffusion du cuivre D_{Cu} pourra alors s'exprimer par (cf 85)

$$D_{Cu} = \frac{RT L_{Cu}}{C}$$

où C est la concentration des sites cuivre.

$$D_{Cu} = \frac{a}{2Ce} e^{x/2} + \frac{b}{Ce} e^x \quad (4252a)$$

Il nous suffit donc de vérifier que les logarithmes de a et b respectivement sont des fonctions linéaires de la température réciproque.

Nous avons représenté sur la figure 26 les variations de $\log_{10} a$ et $\log_{10} b$ en fonction de $\frac{1000}{T}$.

Cette représentation montre bien que le transport de cuivre dans le protoxyde est la somme des contributions de deux processus thermiquement activés.

Nous pouvons par la "méthode des moindres carrés" exprimer les variations de a et b en fonction de la température par

$$\log_{10} a = \frac{-7139}{T} + 7,041 \quad (4252 b)$$

$$\log_{10} b = \frac{-10174}{T} + 9,546 \quad (4252 c)$$

Notant $D_{V'_{Cu}}$ et $D_{V_{Cu}}$ respectivement la contribution des lacunes V'_{Cu} et V_{Cu} au coefficient d'autodiffusion du cuivre (4252a) peut s'écrire

$$D_{Cu} = D_{V'_{Cu}} + D_{V_{Cu}}$$

$$D_{V'_{Cu}} = \frac{a}{2Ce} e^{x/2} \quad \text{où} \quad \text{et} \quad D_{V_{Cu}} = \frac{b}{Ce} e^x$$

Compte tenu d'une masse volumique du protoxyde de cuivre ρ_{CuO} la concentration volumique des sites cuivre est

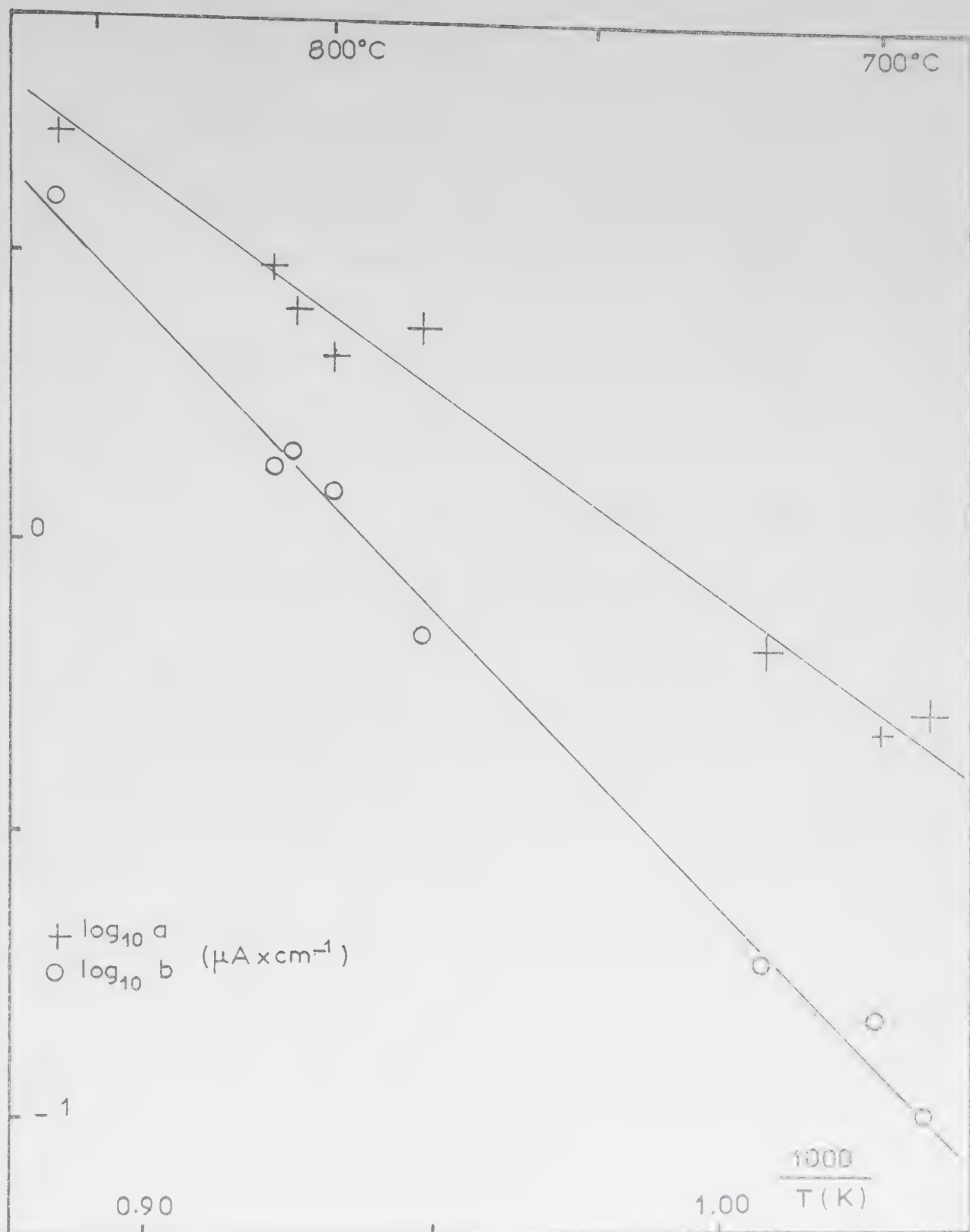


FIGURE 26

Variation du logarithme des coefficients a et b en fonction de la température.

La charge élémentaire est $e = 1.6021 \times 10^{-19}$ coulomb. Il vient donc

$$\log_{10} D_{V'_{Cu}} = \frac{-7139}{T} - 3,168 - \frac{1}{2} \log a_{Cu} \quad (4252d)$$

$$\log_{10} D_{V_{Cu}} = \frac{-10174}{T} - 0,363 - \log a_{Cu} \quad (4252e)$$

Grâce à la relation établie en 343 entre la pression d'oxygène P_{O_2} en équilibre avec un protoxyde où l'activité du cuivre est a_{Cu} , nous pouvons aussi écrire

$$\log_{10} D_{V'_{Cu}} = \frac{-4964}{T} - 4,441 + \frac{1}{8} \log P_{O_2} \quad (4252f)$$

$$\log_{10} D_{V_{Cu}} = \frac{-5824}{T} - 2,908 + \frac{1}{4} \log P_{O_2} \quad (4252g)$$

On peut comparer l'importance relative de ces deux transports dans le domaine d'existence du protoxyde. $D_{V'_{Cu}}$

Appelant λ le rapport $\frac{D_{V'_{Cu}}}{D_{V_{Cu}}}$,

$$\begin{aligned} \log \lambda &= \frac{3035}{T} - 2,805 + \frac{1}{2} \log a_{Cu} \\ &= \frac{860}{T} - 1,533 - \frac{1}{8} \log P_{O_2} \end{aligned}$$

A l'équilibre de phase $Cu/Cu_{2-X}O$ $a_{Cu} = 1$ et λ prend la valeur λ_0 telle que

$$\log_{10} \lambda_0 = \log_{10} \frac{D_{V'_{Cu}}}{D_{V_{Cu}}} = \frac{3035}{T} - 2,805 \quad (4252h)$$

Par ailleurs, à partir des valeurs de la constante de formation de CuO retenues par les Tables JANAF nous pouvons représenter la limite de phase $Cu_{2-X}O/CuO$ par

$$\log_{10} P_{O_2} = \frac{-13822}{T} + 12,868$$

D'où à cette limite de phase λ prend la valeur λ_1 telle que

$$\log_{10} \lambda_1 = \frac{2588}{T} - 3,141 \quad (4252i)$$

A température constante λ décroît avec le rapport $\frac{Cu}{S} = 2-X$. Le long d'une limite de phase λ diminue quand la température croît.

Pour fixer les idées : à ~~1000~~ $1000^\circ C$ à la limite de phase $Cu/Cu_{2-X}O$ λ est inférieur à 0,1.

426. Comparaison avec les mesures antérieures

4261. Coefficient d'autodiffusion du cuivre dans Cu_{2-X}O .

Il existe deux déterminations antérieures de ce coefficient de diffusion dans le domaine d'équilibre de Cu_{2-X}O en fonction de la température.

L'une a été menée par MOORE et SELIKSON (53) à l'aide d'un traceur radioactif de 850°C à 1050°C mais pour une seule pression d'oxygène assez mal définie qu'on peut estimer proche de $1,3 \times 10^{-4}$ atmosphère.

L'autre par MROWEC et STOKLOSA (16) de 900°C à 1050°C pour des pressions d'oxygène voisines de l'équilibre de phase $\text{Cu}_{2-X}\text{O}/\text{CuO}$ (cf. figure 4) à l'aide de mesures cinétiques de l'oxydation du cuivre en protoxyde.

Les domaines d'étude des trois déterminations ne se recouvrent pas, néanmoins on peut extrapoler les mesures de MROWEC et STOKLOSA et les nôtres aux conditions de mesure de MOORE et SELIKSON.

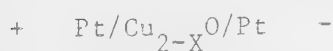
Le résultat est représenté par la figure 27 qui montre le bon accord entre les trois déterminations.

Par ailleurs il faut noter que MROWEC et STOKLOSA déduisent de leurs mesures une variation du coefficient de diffusion sensiblement en $P_{\text{O}_2}^{1/4}$ c'est à dire une contribution dominante des lacunes V_{Cu} à la diffusion dans leur domaine d'expérimentation. Ceci est en accord avec nos mesures (4252i) qui prévoient que dans ce domaine la contribution des lacunes ionisées V_{Cu}' est inférieure à 10 %.

Il est normal que ces auteurs n'aient pu dégager cette contribution dont l'influence est de l'ordre des incertitudes expérimentales, dans ce domaine.

4262. Nombre de transport ionique.

Les seules évaluations antérieures à nos mesures sont dues à DUNWALD et WAGNER (36) puis GUNDERMANN et WAGNER (37) qui ont mesuré à 800°C, 900°C et 1000°C le rendement faradique d'une cellule



par pesée des compartiments anodiques et cathodiques.

Nous avons déjà exposé plus haut en 352 et 411 tout ce que cette méthode présentait comme inconvénients : en particulier sous les pressions d'oxygène où le protoxyde a été maintenu, ce dernier est en équilibre chimique avec un alliage Pt-Cu à plus de 20 % de cuivre en mole. Tant que cet équilibre n'est pas établi l'ensemble de la cellule est le siège de gradients de potentiel chimique du cuivre. Néanmoins cette méthode doit fournir une bonne idée de l'ordre de grandeur du nombre de transport.

Les mesures de WAGNER effectuées sous différentes pressions d'oxygène

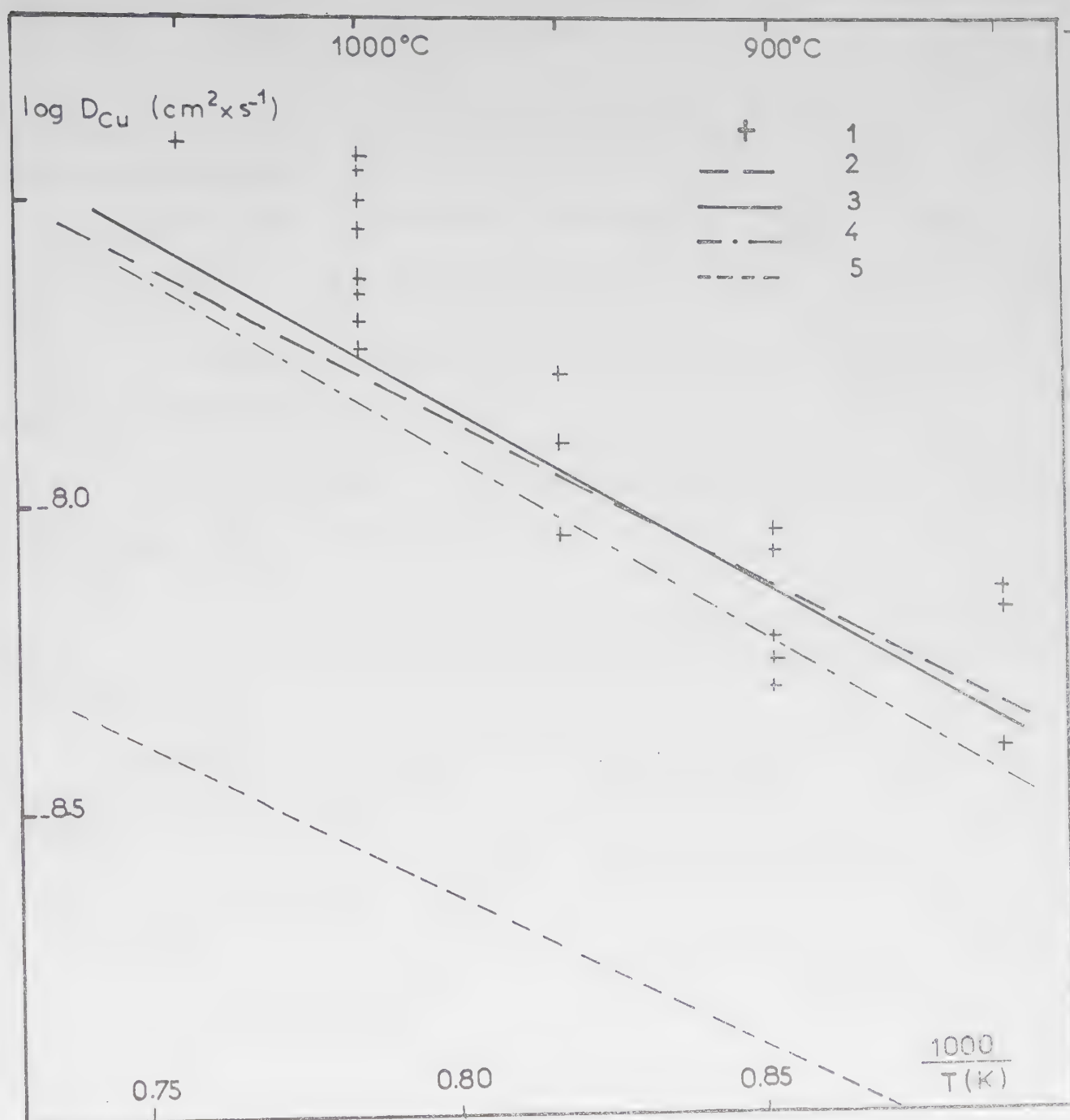


FIGURE 27

Variation du logarithme du coefficient de diffusion du cuivre en fonction de la température en cuivre en fonction de la température.

(1 - MOORE, 2 - MROWEC, 3 - Présent travail D_{Cu} , 4 - Présent travail $D_{V_{Cu}}$, Présent travail $D_{V_{Cu}}$).

indiquent que ce nombre de transport est indépendant de la composition du protoxyde et ne varie qu'en fonction de la température. Ce résultat n'est pas surprenant puisqu'en absence de gradient de potentiel chimique du cuivre dans la cellule seuls participeront à la conductivité les défauts ionisés h' et V'_{Cu} soumis aux champ électrique (cf. 4251). Les concentrations de ces défauts étant constamment égales (domaine A), le nombre de transport ionique t est, dans ces conditions, le rapport des mobilités de ces deux défauts.

Appliquant la relation de NERNST-EINSTEIN à (4252f) il vient

$$\log_{10} \sigma_{V'_{Cu}} = \frac{-4964}{T} + 3,532 + \frac{1}{8} \log P_{O_2} - \log_{10} T$$

rappelons la variation de la conductivité totale dégagée en 343

$$\log_{10} \sigma_{tot} = \frac{-2625}{T} + 2,382 + \frac{1}{8} \log P_{O_2}$$

D'où nous tirons le logarithme du nombre de transport t des ions Cu^+

$$\log_{10} t = \log_{10} \frac{\sigma_{V'_{Cu}}}{\sigma_{tot}} = \frac{-2339}{T} + 1,150 - \log_{10} T \quad (426a)$$

Nous pouvons rassembler dans un tableau comparatif les valeurs de n déduites de nos mesures celles de GUNDERMANN et WAGNER et DUNWALD et WAGNER à différents températures.

T	t (G et W)	t (présent travail)	t (D et W)
800°C	$2,2 \times 10^{-4}$	$0,9 \times 10^{-4}$	
900°C	$3,5 \times 10^{-4}$	$1,2 \times 10^{-4}$	
1000°C	$5,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-4}$	4×10^{-4}

En ce qui concerne l'ordre de grandeur, et l'évolution en fonction de la température, l'accord est parfait.

La différence des valeurs absolues trouve sans doute son explication dans l'intervention de la diffusion superficielle.

Dans une couche superficielle de l'ordre de 1 à 2 distances interatomiques la diffusion est nettement plus importante que dans le volume (54). Aucune mesure de ce phénomène n'a été effectuée sur des composés mais on dispose de nombreuses données sur les métaux. Il y a lieu de distinguer deux coefficients de diffusion D_V et D_S correspondant respectivement à la diffusion dans le volume et à la surface et deux énergies d'activation Q_V et Q_S correspondantes. A haute température Q_V et Q_S sont sensiblement égales (54) ce qui indique que les mécanismes de diffusion sont identiques ou, à tout le moins, voisins mais les distances de saut sont considérablement plus grandes en surface que dans le volume.

Le coefficient d'autodiffusion du cuivre dans Cu_{2-X}O dégagé de nos mesures (cf. 4252) est du même ordre de grandeur que celui du cuivre dans le cuivre (55) (56) (57).

Par ailleurs, comme nous l'avons vu, tout indique que dans Cu_{2-X}O , le sous-réseau des oxygènes reste immobile, et la diffusion n'affecte que le sous-réseau des cuivres qui est une dilatation du réseau CFC du cuivre métal pour laisser la place aux ions oxygène qui occupent le centre des tétraèdres du réseau cuivre.

Il est donc logique de penser que le rapport entre le coefficient de diffusion superficielle du cuivre D_S au coefficient de diffusion en volume D est du même ordre de grandeur dans l'oxyde que dans le cuivre.

Or les mesures de D_S dans le cuivre indiquent que $\frac{D_S}{D}$ est de l'ordre de 10^5 à 1000°C (58) (59) (60).

Il importe donc d'utiliser des échantillons dont la section normale à la direction de diffusion soit telle que la couche superficielle soit négligeable devant elle.

Dans leurs deux expériences successives WAGNER et ses collaborateurs ont utilisé des feuilles de cuivre de 0,1 mm pour 0,05 mm d'épaisseur ce qui conduit à des épaisseurs d'oxyde de l'ordre de 160 μ et 80 μ respectivement. Les deux couches superficielles pour une distance Cu-Cu de 3 Å sont donc de l'ordre de $10^{-3}\mu\text{m}$. L'épaisseur totale de la plaque était donc environ 10^5 fois supérieure à la couche superficielle. La diffusion en surface a donc pu jouer un rôle du même ordre de grandeur que la diffusion en volume. C'est ce que confirme d'ailleurs les mesures du nombre de transport ionique de ces auteurs qui à 1000°C passe de 4×10^{-4} pour une plaque d'environ 160 μm d'épaisseur à 5×10^{-4} pour une plaque d'environ 80 μm .

Nos mesures par contre ont été faites sur des échantillons d'une section totale d'environ 70 mm^2 avec une couche superficielle de l'ordre de 10^9 Å^2 .

Le rapport entre l'aire totale et l'aire de la couche superficielle étant de l'ordre de 10^7 , l'influence de la couche superficielle ne peut alors être que de quelques % c'est à dire de l'ordre des incertitudes expérimentales et nos mesures donnent le coefficient de diffusion effectif en volume dans Cu_{2-X}O .

427. Conclusion

La méthode que nous avons utilisée nous a permis d'atteindre la loi de variation du coefficient de diffusion du cuivre dans le protoxyde en fonction de la température et des activités de ses constituants dans tout son domaine d'existence.

Ce coefficient de diffusion est bien représenté par la somme des contributions à la diffusion de lacunes neutres V_{Cu} et de lacunes ionisées V'_{Cu} soit

$$D_{\text{Cu}} = D_{V_{\text{Cu}}} + D_{V'_{\text{Cu}}}$$

telles que

$$\log_{10} D_{V_{Cu}} = \frac{-10174}{T} - 0,363 - \log_{10} a_{Cu} = \frac{-5824}{T} - 2,908 + \frac{1}{4} \log_{10} P_{O_2}$$

$$\log_{10} D_{V'_{Cu}} = \frac{-7139}{T} - 3,168 - \frac{1}{2} \log_{10} a_{Cu} = \frac{-4964}{T} - 4,441 + \frac{1}{8} \log_{10} P_{O_2}$$

Dans un échantillon de protoxyde de composition constante soumis à un champ électrique, la conductivité ionique liée à la diffusion des ions Cu^+ par les lacunes V'_{Cu} varie en fonction de la température et de la composition selon

$$\log_{10} \sigma_{Cu^+} = \frac{-4964}{T} + 3,532 + \frac{1}{8} \log P_{O_2} - \log_{10} T$$

ce qui conduit à un nombre de transport ionique t dans ces conditions tel que

$$\log_{10} t = \frac{-2339}{T} + 1,150 - \log_{10} T$$

CHAPITRE V

GRANDEURS DE FORMATION ET CONCENTRATION DES DEFAUTS

51. Mobilité des défauts

La conductivité électrique σ d'un matériau peut s'écrire

$$\sigma = \sum_i \mu_i e C_i$$

où C_i est la concentration volumique du défaut i , e la charge électrique élémentaire et μ_i la mobilité du défaut i . La mobilité peut être considérée comme une fonction exclusive de la température. Il y a lieu de distinguer la mobilité des défauts ioniques et électroniques.

51.1. Mobilité des défauts ioniques

Cette mobilité est proportionnelle à la probabilité w de saut d'un ion dans une direction donnée

$$w = \nu \exp \left| \frac{- \Delta G_m}{RT} \right|$$

où ν est la fréquence de vibration normale du réseau dans la direction du saut et ΔG_m l'enthalpie libre de migration d'un ion d'une position stable (potentiel minimum) dans le réseau vers la plus proche position stable.

Il s'agit donc là d'un processus activé thermiquement et la mobilité est une fonction croissante de la température.

51.2. Mobilité des défauts électroniques

A l'exception de quelques cas rares de conductivité par saut, la mobilité des défauts électroniques est liée à l'interaction électron-phonon.

Dans les cas simples, les plus nombreux, l'interaction prédominante est l'interaction avec les phonons acoustiques du réseau. Cette interaction conduit à une mobilité variant comme la puissance $-3/2$ de la température. En l'absence d'expérimentations sûres et concordantes, cette loi est admise pour la généralité des semi-conducteurs et est utilisée pour extrapoler les mesures à température ambiante. C'est ce qui a été fait successivement par BLOEM (2) et MOORE (12).

Jusqu'à une époque très récente, en effet, on ne disposait que de mesure de la mobilité électronique de Cu_{2-x}O très peu concordantes, les écarts pouvant atteindre plusieurs puissance de 10 (61) (62) (63).

Par ailleurs, aucune mesure n'a pu être effectuée à des températures relativement élevées (en particulier au dessus de la température de TAMMANN).

TRIVICH (18) et O'KEEFFE (64) qui avaient entamé de telles mesures par effet HALL ont renoncé en raison de la très faible valeur des effets mesurés qui comp-

te tenu des erreurs expérimentales les rendait inexploitable.

Cependant, dans leur remarquable mise au point (65), KUZEL et WEICHMANN ont montré la concordance de plusieurs mesures récentes (66) (67) (68) avec les leurs et analysé toutes les interactions possibles des trous électroniques avec les phonons du réseau.

Le spectre de phonon du protoxyde cuivreux est si complexe qu'ils n'ont pu trancher entre cinq modes d'interaction possibles ; ils ont pu cependant établir que la mobilité des trous libres dans Cu_{2-x}O était due à des interactions avec les phonons optiques du réseau excluant par là la variation en $T^{-3/2}$ et entraînant au dessus de 300K une variation de la mobilité qui peut être représentée en première approximation par une fonction exponentielle décroissante, soit encore :

$$\log_{10} \mu^+ = \frac{U}{T} + W \quad \text{avec } U \sim 750 \text{ si } T \text{ est en K et } \mu^+ \text{ en cm}^2/\text{V.s}$$

Nous utiliserons dans la suite cette valeur de U pour dégager les grandeurs de formation des défauts dans le protoxyde.

52. Enthalpies de formation et de migration.

521. Enthalpie de formation de la paire $|V'_{\text{Cu}} h'|$

Nous pouvons évaluer cette grandeur à partir de la mesure de la conductivité totale. Comme nous l'avons vu, cette conductivité est de type p c'est à dire que le porteur dominant est le trou libre h' de concentration volumique p .

$$\sigma_{\text{tot}} \neq \mu^+ e p$$

où μ^+ est la mobilité des trous libres h'

$$\log \sigma = \log \mu^+ + \log p + \log e$$

combinant avec la relation de 512

$$\log \sigma = \frac{750}{T} + W + \log p + \log e$$

Identifiant avec l'expression de la conductivité déduite de nos mesures (cf. 355).

Il vient

$$\log p = -\frac{1}{2} \log a_{\text{Cu}} - \frac{5550}{T} + \text{cte}$$

or selon l'équilibre III de III :



$$\text{soit } p = (V'_{\text{Cu}}) = K_3^{1/2} a_{\text{Cu}}^{-1}$$

$$\text{avec } \log K_3 = \frac{-\Delta H_3^\circ}{4,576T} + \frac{\Delta S_3^\circ}{4,576}$$

Il vient

$$\Delta H_3^{\circ} = 50,8 \text{ kcal}$$

ΔH_3° est l'enthalpie de formation de la paire de défauts (V'_{Cu} h').

Plutôt que cette enthalpie de nombreux auteurs considèrent plus volontiers l'enthalpie de formation à pression d'oxygène constante que nous noterons ΔH^* .

Cette enthalpie correspond à la réaction d'équilibre II de III de constante d'équilibre K_2 .



De ΔH_3° et de l'enthalpie de formation standard de $Cu_{2-x}O$ on déduit aisément pour l'équilibre II

$$\Delta H_2^* = 61,6 \text{ kcal}$$

enthalpie de formation de deux paires (V'_{Cu} h') à pression d'oxygène constante.

Définissant comme "enthalpie de formation" de V'_{Cu} et h' , la moitié de ΔH_3° ou le quart de ΔH_2^* et les appelant respectivement $\Delta H_{V'_{Cu}}$ et ΔH_+ nous en déduisons

$$\Delta H_{V'_{Cu}}^{\circ} = \Delta H_+^{\circ} = 25,4 \text{ kcal/mole}$$

et

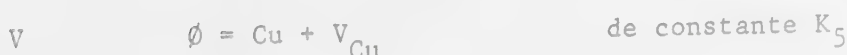
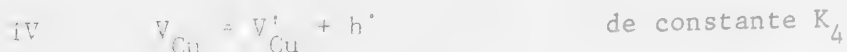
$$\Delta H_{V'_{Cu}}^* = \Delta H_+^* = 15,4 \text{ kcal/mole}$$

Cette dernière valeur est théoriquement directement déductible des mesures de la variation de l'effet thermoélectrique avec la température, à pression d'oxygène constante. Mais ici encore les données de la littérature sont très divergentes (69) (70) (71) (72) (73) puisqu'elles conduisent à des valeurs de ΔH_+^* comprises entre 1,2 kcal/mole et 35 kcal/mole.

En particulier, notre détermination est en bon accord avec celle de 17 kcal/mole déduite par ZIRIN et TRIVICH (18) de leurs mesures d'effet thermoélectrique sur des monocristaux de protoxyde.

522. Enthalpie de formation des lacunes V_{Cu}

Reprenant les réactions d'équilibre IV et V de III



et l'équilibre III



il vient

$$K_3 = K_4 K_5$$

$$\Delta H_5^{\circ} = \Delta H_3^{\circ} - \Delta H_4^{\circ}$$

où ΔH_4° est l'enthalpie d'ionisation de la lacune V_{Cu} en la paire $(\text{V}'_{\text{Cu}} \text{ h}')$ cette enthalpie a été évaluée par GARLICK (74) puis BLOEM (2) à l'aide de mesures optiques.

$$\Delta H_4^{\circ} \approx 0,65 \text{ eV} = 15,0 \text{ kcal}$$

à température ambiante et 12 kcal vers 1000-1300 K, d'où on déduit

$$\Delta H_5^{\circ} \approx 39 \text{ kcal/mole}$$

à pression d'oxygène constante

$$\Delta H_5^* \approx 19 \text{ kcal/mole}$$

Ces grandeurs sont les enthalpies de formation des lacunes V_{Cu} que nous noterons $\Delta H_{\text{V}_{\text{Cu}}}^{\circ}$ et $\Delta H_{\text{V}_{\text{Cu}}}^*$

$$\Delta H_{\text{V}_{\text{Cu}}}^{\circ} = 39 \text{ kcal/mole} \quad \Delta H_{\text{V}_{\text{Cu}}}^* = 19 \text{ kcal/mole}$$

On peut remarquer que $\Delta H_{\text{V}_{\text{Cu}}}^*$ et $\Delta H_{\text{V}_{\text{Cu}}}^{\circ}$ sont du même ordre de grandeur et que leurs valeurs encadrent l'énergie d'activation de la variation du déficit en cuivre à pression d'oxygène constante qu'on peut dégager des mesures de WAGNER et HAMMEN (14) soit 16 kcal/mole.

523. Enthalpies de migration des lacunes V'_{Cu} et V_{Cu}

Ces grandeurs sont directement déductibles des enthalpies de formation et de diffusion des deux types de défauts.

En effet enthalpie de formation ΔH_f de migration ΔH_m de diffusion ΔH_d sont reliées par la relation

$$\Delta H_d^{\circ} = \Delta H_f^{\circ} + \Delta H_m$$

ou

$$\Delta H_d^* = \Delta H_f^* + \Delta H_m$$

Selon nos mesures (cf. 4252) les enthalpies de diffusion des lacunes V_{Cu} et V'_{Cu} sont respectivement

$$\Delta H_{d\text{V}_{\text{Cu}}}^* = 5824 \times 4,576 = 26,6 \text{ kcal}$$

$$\Delta H_{dV'_{Cu}}^* = 4964 \times 4,576 = 22,7 \text{ kcal}$$

en bon accord avec MROWEC et STOKLOSA (16) qui déduisent de leurs mesures cinétiques sans distinguer les deux types de défauts une enthalpie de diffusion $\Delta H_d^* = 24 \text{ kcal/mole}$.

D'où les enthalpies de migration

$\Delta H_{mV_{Cu}} \approx 7,6 \text{ kcal/mole}$	$\Delta H_{mV'_{Cu}} = 7,3 \text{ kcal/mole}$
--	---

Ces deux enthalpies se trouvent très voisines ce qui est naturel puisqu'elles dépendent essentiellement de la variation périodique du réseau des ions cuivres.

53. Entropie de formation et concentration des défauts.

La détermination des enthalpies de formation des différents défauts que nous avons effectuée permet de déterminer les entropies de formation si on connaît l'importance de la non stoechiométrie en fonction de la pression d'oxygène (c'est à dire la concentration des défauts V_{Cu} et V'_{Cu} totale).

Cette non stoechiométrie a fait l'objet de plusieurs déterminations, (75) (76) (77) (14) (15) toutes en accord sur l'ordre de grandeur du défaut en cuivre du protoxyde. Seules les deux dernières dues respectivement à WAGNER et HAMMEN (14) et O'KEEFFE et MOORE (15) ont été faites en fonction de la pression d'oxygène.

La première par dosage volumétrique sur des échantillons trempés, la seconde par thermogravimétrie.

Si l'accord entre ces deux déterminations est bon quant à l'ordre de grandeur du phénomène et sa variation en fonction de la pression d'oxygène, la première plus ancienne est nettement plus précise car la dispersion expérimentale est de l'ordre de $\pm 5 \%$ alors que dans la seconde, elle atteint $\pm 70 \%$

Par ailleurs les mesures de WAGNER et HAMMEN intéressent un domaine de pression d'oxygène plus étendu (0,72 à 33 torr) alors que les mesures de O'KEEFFE et MOORE se limitent au domaine 2,5 - 25 torr.

Pour ces raisons, nous utiliserons conjointement à notre évaluation des enthalpies de formation, les mesures de WAGNER et HAMMEN du déficit en cuivre.

Reprenant les équations dérivées de la loi d'Action des masses appliquées aux équilibres entre défauts (cf. 1111)

$$\left| V'_{Cu} \right| = |P| = K_2^{1/4} P_{O_2}^{1/8}$$

où $|V'_{Cu}|$ et $|P|$ sont les titres molaires des défauts V'_{Cu} et h' .

$$\log |V'_{Cu}| = \frac{1}{4} \frac{\Delta S_2}{R} - \frac{1}{4} \frac{\Delta H_2}{RT} + \frac{1}{8} \log P_{O_2} \quad (53a)$$

où $\Delta H_2 = 4\Delta H_{V'_{Cu}}^* = 61,6 \text{ kcal/mole}$ et où ΔS_2 est l'entropie standard de formation de deux paires V'_{Cu} et h' aux concentrations molaires unitaires à partir de l'oxygène

gazeux standard.

Par ailleurs nous avons montré que les seuls défauts ponctuels présents en quantité notable étaient V'_{Cu} et V_{Cu} et que l'importance des défauts V_{Cu} accepteurs était prédominante. Dans ce cas nous pouvons appliquer entre $|V_{Cu}|$ $|V'_{Cu}|$ et p la relation établie par BLAKEMORE (78) et écrire

$$|p| \cdot |V'_{Cu}| = |V'_{Cu}|^2 = \frac{N_v}{C} |V_{Cu}| e^{-\Delta H_4/RT} \quad (53b)$$

où N_v est la densité d'états de la bande de valence, C le nombre de sites cuivres par unité de volume et ΔH_4 l'enthalpie d'ionisation des lacunes V_{Cu} en la paire (V'_{Cu}, h')

$$N_v = 2 \left| \frac{2 \pi m^* kT}{h^2} \right|^{3/2}$$

où k est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck et m^* la masse effective des trous libres dans $Cu_{2-X}O$.

Les différentes évaluations de cette masse (79) (80) (81) sont telles (légèrement inférieures ou légèrement supérieures à la masse m_0 de l'électron libre) que nous la prendrons égale à m_0 .

La relation 53b peut encore s'écrire

$$\log |V_{Cu}| = 2 \log |V'_{Cu}| - \log \frac{N_v}{C} + \frac{\Delta H_4}{RT} \quad (53b')$$

Par ailleurs

$$|V_{Cu}| + |V'_{Cu}| = X \quad (53c)$$

où X est le déficit total en cuivre correspondant à la formule $Cu_{2-X}O$.

L'élimination de $|V_{Cu}|$ et $|V'_{Cu}|$ entre les relations 53a, 53b', et 53c conduit à une équation du second degré en $e^{\Delta S_2/R}$ qui appliquée aux points de mesure de WAGNER et HAMMEN conduit aux résultats rassemblés au tableau XI.

TABEAU XI

$T^\circ C$	P_{O_2} (torr)	ΔS_2 cal/K mole	$10^3 \times$
1000	33,0	- 20,1	2,28
1000	6,86	- 19,9	1,66
1000	0,72	- 19,7	1,04
900	6,86	- 19,5	1,08
900	0,72	- 19,8	0,60

La constance de ΔS_2 avec les conditions opératoires montre la grande cohérence entre le modèle que nos mesures nous ont conduit à adopter et les enthalpies de formation que nous en avons déduites d'une part, et les mesures du déficit en

cuivre de WAGNER et HAMMEN d'autre part.

Nous pouvons en déduire le titre molaire des défauts V'_{Cu} et V_{Cu} en fonction de la température et de la pression d'oxygène.

$$\log_{10} |V'_{Cu}| = -1,081 - \frac{3\,375}{T} + \frac{1}{8} \log_{10} P_{O_2} \quad (53d)$$

$$\log_{10} |V_{Cu}| = 4,857 - \frac{3}{2} \log_{10} T - \frac{4\,130}{T} + \frac{1}{4} \log_{10} P_{O_2} \quad (53e)$$

Nous avons représenté sur la figure 28 la variation du titre molaire des différents défauts ainsi que X à 1000°C , en fonction de la pression d'oxygène, à partir des relations (53d) et (53e) ; sur cette même figure, nous avons également porté les valeurs de X mesurées par WAGNER et HAMMEN ainsi que celles déduites des mesures de O'KEEFFE et MOORE.

Cette figure montre bien que contrairement aux prévisions de BLOEM, le protoxyde de cuivre n'est jamais stoechiométrique.

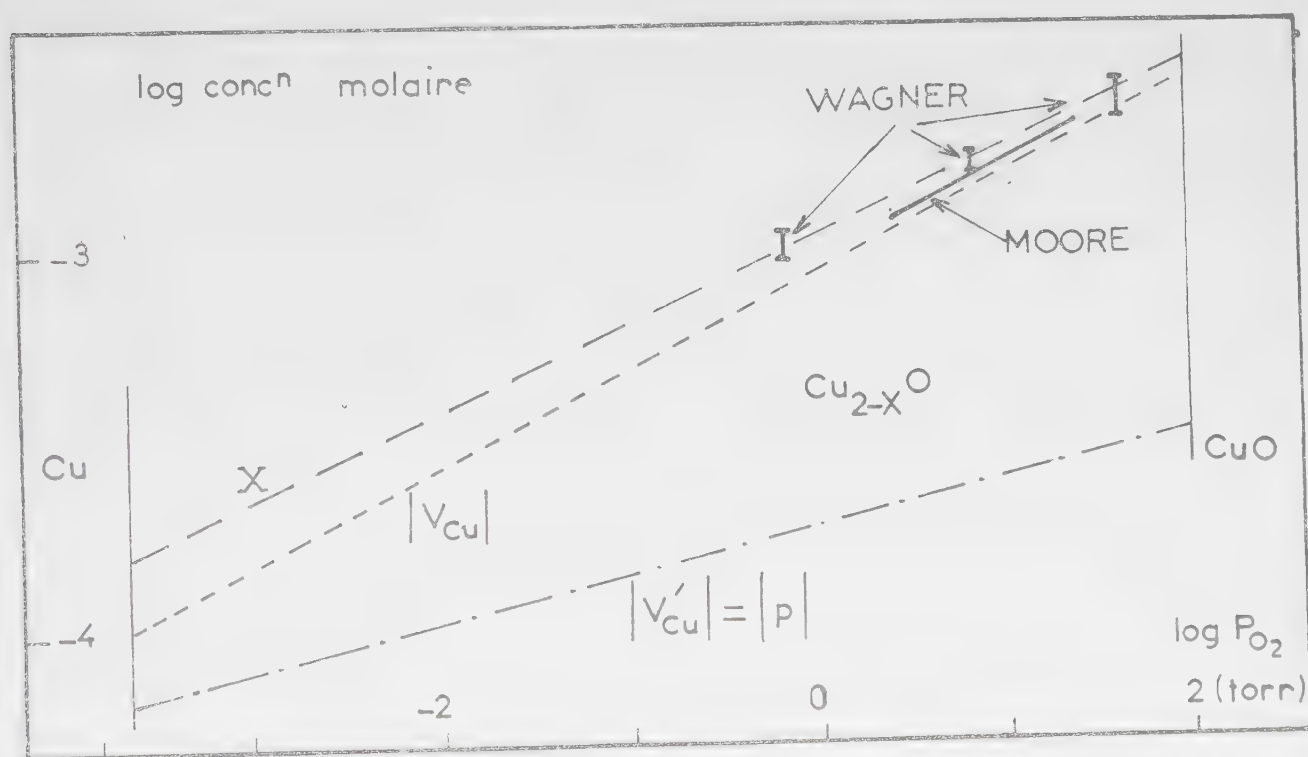


FIGURE 28

Variation de l'écart à la stoechiométrie X de $Cu_{2-X}O$ à 1000°C en fonction du logarithme de la pression d'oxygène déduite du présent travail et des mesures de WAGNER et HAMMEN.

La relation 53d nous permet par ailleurs, jointe à la relation 353a donnant la variation de la conductivité totale en fonction de la pression d'oxygène et de la température, de donner une expression de la mobilité μ^+ des trous libres en fonction de la température.

En effet :

$$\log_{10} |p| = \log_{10} |V'_{Cu}| = - 1,081 - \frac{3\,375}{T} + \frac{1}{8} \log_{10} P_{O_2}$$

$$\log \sigma_{tot} = 2,382 - \frac{2\,625}{T} + \frac{1}{8} \log_{10} P_{O_2}$$

$$\sigma_{tot} = p \, e \, \mu^+ = |p| \, \frac{C}{2} \, e \, \mu^+$$

avec $C = 5,05 \times 10^{22}$ at/mole, $e = 1,602 \times 10^{-19}$ coulomb

Il vient

$$\log \mu^+ = \frac{750}{T} - 0,15$$

en assez bon accord avec les mesures citées en 512 malgré l'importance de l'ex-trapolation en température puisque ces mesures ont été limitées à 500K.

54. Résumé

Nos mesures jointes aux plus récentes déterminations de la mobilité des porteurs électroniques dans $Cu_{2-X}O$ permettent de donner les enthalpies de formation, de migration et de diffusion des défauts ponctuels du protoxyde de cuivre. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau XII où les grandeurs sont exprimées en kcal/mole.

TABLEAU XII

Défaut	$\Delta H^*_{formation}$	$\Delta H_{migration}$	$\Delta H^*_{diffusion}$
V_{Cu}	19,0	7,6	26,6
V'_{Cu}	15,4	7,3	22,7

Ces grandeurs jointes aux mesures de l'écart à la stoechiométrie de WAGNER et HAMMEN permettent de donner une expression des concentrations molaires des défauts en fonction de la température et de la pression d'oxygène.

$$\log_{10} |p| = \log_{10} |V'_{Cu}| = 1,081 - \frac{3\,375}{T} + \frac{1}{8} \log_{10} P_{O_2}$$

$$\log_{10} |V_{Cu}| = 4,857 - \frac{3}{2} \log_{10} T - \frac{4\,130}{T} + \frac{1}{4} \log_{10} P_{O_2}$$

CHAPITRE VI

CONCLUSION GENERALE

Nous avons pu étudier la thermodynamique des défauts de stoechiométrie dans le protoxyde de cuivre grâce à la mise en oeuvre de méthodes originales.

L'étude de la conductivité électrique totale du protoxyde dans la partie de son domaine d'existence voisine de l'équilibre de phases avec le cuivre a pu être menée à bien, à l'aide d'une cellule dont les électrodes étaient composées d'alliage or-cuivre de titre variable permettant de fixer l'activité des constituants de l'oxyde.

Ces mesures nous ont permis d'établir que le protoxyde était un semi-conducteur de type p jusqu'à la limite côté cuivre de son domaine d'existence alors que cette question demeurait controversée au vu de résultats obtenus avec d'autres méthodes ; en particulier, nous avons montré à quelles erreurs pouvait conduire l'usage d'électrodes de platine tandis qu'on impose la composition de l'oxyde à l'aide d'une phase gazeuse qu'il est souvent difficile de bien définir particulièrement dans le domaine étudié ici qui correspond aux faibles pressions d'oxygène.

HEBB et WAGNER avaient suggéré une méthode d'étude de la conductivité ionique de semi-conducteur mixte à conductivité électronique prédominante, à l'aide de cellules contenant un électrolyte solide.

Nous avons conduit des mesures vers 400°C sur le protoxyde avec une cellule du type proposé par ces auteurs et utilisant le bromure cuivreux comme électrolyte solide. Les résultats obtenus nous ont suggéré que le transport de cuivre dans le protoxyde était dû à un mécanisme lacunaire où à côté des défauts chargés retenus par WAGNER dans sa théorie de l'oxydation, des défauts neutres V_{Cu} intervenaient dans une large proportion.

La conception puis l'utilisation d'une cellule de type nouveau utilisant la zircone stabilisée comme électrolyte solide et permettant d'étendre les mesures à haute température, nous a permis de confirmer cette hypothèse et de décrire la non stoechiométrie du protoxyde jusqu'à la limite côté cuivre de son domaine d'existence grâce à deux espèces de lacunes d'ion cuivre (neutre et chargée).

Nous avons pu déterminer à partir de nos mesures les enthalpies de diffusion des défauts dans le protoxyde. Ces grandeurs jointes aux plus récentes déterminations de l'effet HALL dans $Cu_{2-X}O$ nous ont permis de dégager les enthalpies de formation des différents défauts ; ces dernières grandeurs jointes aux mesures du déficit en cuivre du protoxyde dues à WAGNER et HAMMEN nous ont permis de donner une loi de variation de la concentration des défauts en fonction de la température et de l'activité des composants de l'oxyde. La grande cohérence de ces trois ordres de détermination totalement indépendants témoigne de la sûreté de ces mesures.

Il est important de remarquer que les méthodes nouvelles utilisées dans ce travail sont assez générales et peuvent être appliquées à de nombreux oxydes afin d'en déterminer ou d'en préciser les grandeurs thermodynamiques des défauts de stoechiométrie.

ANNEXE ITABLEAU I

n°	$m_{(n-1)}$	m_{Au}	N	N'
1	2,43925	2,77260	0,7319	
2	4,67843	2,77185	0,5634	0,5621 - 0,5643
3	5,74076	2,75824	0,4344	0,4332 - 0,4353
4	6,63798	3,45054	0,3178	0,3170 - 0,3194
5	7,53317	3,45883	0,2336	0,2327 - 0,2337

n° numéro de l'alliage

$m_{(n-1)}$ masse (g) d'alliage (n - 1) utilisée pour préparer l'alliage

m_{Au} masse (g) d'or utilisée pour préparer l'alliage

N titre en cuivre déduit des pesées

N' titre en cuivre déterminé par analyse volumétrique

Titre N _{Cu} de l'alliage	T (°C)	log σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\frac{x}{2,3026} = -\log a_{\text{Cu}}$	log PO ₂ (torr)
1,0000	794	- 0,8097	0	- 6,131
"	688	- 1,3152	0	- 7,921
"	598	- 1,8447	0	- 9,781
"	564	- 2,1101	0	- 10,604
"	634	- 1,5986	0	- 8,995
"	744	- 1,0535	0	- 6,926
"	827	- 0,6861	0	- 5,646
"	751	- 1,0321	0	- 6,808
"	702	- 1,2813	0	- 7,664
"	655	- 1,5379	0	- 8,562
"	595	- 1,8764	0	- 9,852
"	800	- 0,8153	0	- 6,041
0,7319	801	- 0,6940	0,24875	- 5,029
"	752	- 0,8993	0,25356	- 5,777
"	699	- 1,1632	0,25931	- 6,683
"	645	- 1,4486	0,26585	- 7,703
"	601	- 1,7172	0,27177	- 8,627
"	549	- 2,0635	0,27959	- 9,870
"	575	- 1,8638	0,27556	- 9,230
"	624	- 1,5743	0,26860	- 8,133
"	670	- 1,3059	0,26273	- 7,216
"	718	- 1,0418	0,25717	- 6,347
"	771	- 0,7973	0,25165	- 5,480
"	815	- 0,6021	0,24746	- 4,830
0,5634	734	- 0,8386	0,56055	- 4,853
"	642	- 1,3028	0,58848	- 6,474
"	690	- 1,0489	0,57326	- 7,492
"	593	- 1,5898	0,60580	- 7,475
"	556	- 1,8034	0,62021	- 8,314
"	572	- 1,7091	0,61383	- 7,942
"	618	- 1,4291	0,59673	- 6,950
"	665	- 1,1804	0,58098	- 6,040
"	711	- 0,9381	0,56704	- 5,231
"	758	- 0,7318	0,55409	- 4,476
"	810	- 0,5281	0,54105	- 3,727
"	777	- 0,6496	0,54916	- 4,134

Titre N _{Cu} de l'alliage	T (°C)	$\log \sigma$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\frac{x}{2,3026} = -\log a_{\text{Cu}}$	$\log \text{PO}_2$ (torr)
0,4344	751	- 0,6001	0,85195	- 3,401
"	798	- 0,4388	0,83298	- 2,739
"	827	- 0,3393	0,82202	- 2,359
"	784	- 0,4932	0,83841	- 2,929
"	727	- 0,7340	0,86239	- 3,768
"	674	- 0,9804	0,88721	- 4,640
"	630	- 1,2254	0,91008	- 5,439
"	580	- 1,5222	0,93890	- 6,454
"	548	- 1,7037	0,95920	- 7,179
"	611	- 1,3340	0,92065	- 5,808
"	655	- 1,0972	0,89681	- 4,975
0,3178	790	- 0,3770	1,1385	- 1,629
"	746	- 0,5262	1,1626	- 2,241
"	698	- 0,7199	1,1914	- 2,971
"	654	- 0,9187	1,2205	- 3,702
"	601	- 1,2054	1,2593	- 4,677
"	553	- 1,5006	1,2988	- 5,690
"	580	- 1,3354	1,2761	- 5,106
"	642	- 0,9863	1,2288	- 3,912
"	682	- 0,7870	1,2017	- 3,230
"	724	- 0,6070	1,1755	- 2,568
"	766	- 0,4433	1,1514	- 1,956
"	813	- 0,2962	1,1217	- 1,203
0,2336	716	- 0,5490	1,4311	- 1,686
"	661	- 0,7870	1,4720	- 2,555
"	615	- 1,0140	1,5103	- 3,362
"	565	- 1,2476	1,5565	- 4,354
"	542	- 1,4027	1,5797	- 4,853
"	597	- 1,1113	1,5263	- 3,702
"	649	- 0,8289	1,4816	- 2,757
"	695	- 0,6258	1,4462	- 2,007
"	731	- 0,4765	1,4207	- 1,465
"	772	- 0,3385	1,3937	- 0,895
"	818	- 0,2150	1,3659	- 0,311
"	723	- 0,5306	1,4262	- 1,582

TABLEAU III*

$E_{(mV)}$	$T = 336^{\circ}C$				$T = 370^{\circ}C$	
	$I_1 (\mu A)$	$I_2 (\mu A)$	$I_3 (\mu A)$	$I_4 (\mu A)$	$I_1 (\mu A)$	$I_2 (\mu A)$
240	5,88		5,90		8,4	
220		4,12			6,04	
200	2,88				4,30	4,25
180		1,99	2,00		3,08	
160	1,40				2,12	2,09
140		0,94		0,93	1,48	
120	0,65		0,65		1,0	0,98
100		0,43				0,65
80			0,29			0,42
60		0,17				0,24
40			0,10			0,12
20		0,03				0,04
10		0,01				0,00

* Les indices impairs des intensités désignent les valeurs mesurées par tensions croissantes, les indices pairs, les valeurs mesurées par tensions décroissantes.

	T = 400°C			T = 423°C		
E _(mV)	I ₁	I ₂	I ₃	I ₁	I ₂	I ₃
240	10,9			13,5		
220		7,92		9,8		
200	5,50			6,96	7,00	
180		3,88		5,00		
160	2,77			3,6	3,6	3,66
140		1,92		2,6		
120	1,35		1,36	1,82	1,73	
100		0,92			1,15	
80			0,63		0,76	
60		0,37			0,46	
40			0,23		0,25	
20		0,08			0,09	
12		0,04			0,02	
6		0,01			0,00	

	T = 432°C			T = 456°C		
E	I ₁	I ₂	I ₃	I ₁	I ₂	I ₃
240	16			22,5		
220	12				16,5	
200	8,68	8,70		12,35		
180	6,20				8,94	
160	4,40	4,38		6,52		
140		3,10			4,96	
120		2,14	2,22	3,38		3,34
100		1,48			2,38	
80		0,99	1,06			1,60
60		0,62				
40		0,36	0,39			0,61
20		0,16				
12		0,08				
6		0,03				
2		0,00				

TABLEAU VII

CELLULE 1

T = 700°C

V (mV)	E (mV)	I ₁ (μA)	I ₂ (μA)	I _{calc} (μA)
300	289,2	22,0		22,0
280	271,4		17,6	18,1
270	261,5	17,4		16,4
245	238,8		12,6	13,1
240	233,9	12,5		12,2
220	215,4		9,3	9,9
210	205,5	9,0		8,9
190	186,6		7	7,2
180	176,8	6,44		6,43
160	157,6		4,96	5,08
150	147,6	4,80		4,82
130	128,3		3,45	3,53
120	118,4	3,30		3,10
100	98,8	2,52		2,34
100	98,8		2,40	2,34
79	78,1	1,82		1,67
69	68,3		1,37	1,38
60	59,4	1,22		1,16
45	44,6	0,85		0,81
40	39,5		0,65	0,70
30	29,8	0,54	0,45	0,51
14	13,9	0,26		0,22

$T = 807^{\circ}\text{C}$

V	E	I ₁	I ₂	I ₃	I ₄	I _{calc}
307	287,5	158	130	125		(129,7)
300						
288						
271						
260	239	133	101		78,4	78,6
247						
239						
233						
211	200	84,8	82			
205						
197						
193						
183		58	41,4			
205						
197						
193						
158	142,5	32,8	29,7		25,5	26,6
155						
145						
128						
126		22,8	21,2			
103						
100						
99,5						
87	98,5	15,7	12,7			
78						
73,3						
58,5						
58		7,86	10			
50						
43,5						
38,5						
29	49,4	7,5	5,16		5,96	5,82
24,2						
14,4						
10						
		4,86	3,08			
		2,74	1,14			
		0,97				

TABLEAU VIII

CELLULE 2

T = 692°C

V	E	I ₂	I ₃	I _{calc}
300	298,9	10,8		10,7
275	274,1		8,2	8,4
250	249,3	6,6		6,5
225	224,5		4,96	5,00
200	199,6	3,86		3,85
175	174,7		2,88	2,93
150	149,8	2,23		2,20
125	124,8		1,65	1,62
100	99,9	1,16		1,15
75	74,9		0,82	0,77
50	50	0,42		0,46
25	25		0,18	0,21

T = 800°C

V	E	I ₂	I ₃	I _{calc}
250	249,5	40		40,2
225	224,6		31,6	30,9
200	199,7	23,2		23,6
175	174,8		17,5	17,8
150	149,8	13,0		13,3
125	124,9		10,0	9,7
100	99,9	6,8		6,8
75	75		4,68	4,50
50	50	2,75		2,67
25	25		1,20	1,19

TABLEAU IX

CELLULE 3

720°C

$V_{(mV)}$	E	$I_2(\mu A)$	I_3	I_4	I_{calc}
303	301,7	18			18,5
287	285,8		16,2		15,7
230,4	229,8		8,48		8,74
212	211,5		7,52		7,01
208	207,5			6,8	6,88
203,8	202,5	6,8			6,51
188,7	188,3		5,4		5,59
168	167,7			4,28	4,41
164	163,7	4,25			4,21
142,5	142,3		3,2		3,26
110	109,8	2,20			2,13
110	109,8			2,25	2,13
80	79,9		1,4		1,34
47,6	47,6			0,75	0,69
47,5	47,5	0,69			0,69
16	16	0,22			0,20

782°C

V	E	I ₂	I ₃	I ₄	I ₅	I _{calc}
269	267,6	39,6				
268	266,6		37,4			(40,4)
239	237,9	30				29,6
238	237			28		29,3
222,5	221,6		25			25,2
212	211,1				24	22,7
206	205,2	21,8				21,3
190	189,3			18		18,1
175	174,4	15,5	15,5			15,4
160	159,5	13				13,1
159,5	159				13	13,0
133,7	133,4		9,12			9,63
129	128,7	9,0				9,09
99,8	99,6	6,20				6,16
87,8	87,6		4,80			5,16
77,7	77,6	4,18				4,36
57,9	57,8	2,63				2,99
30,8	30,8	1,43				1,43

812°C

V	E	I ₂	I ₃	I ₄	I _{calc}
253	251,8			46,4	(53,9)
222	221	39			39,4
182	181,3			27	25,8
160	159,5	19,5			20,2
156	155,5		19,5		19,3
128	127,6			13,9	13,8
106	105,7		9,5		10,2
96	95,8	9,1			8,85
69,2	69,1			5,44	5,65
32	31,9	2,24			2,22
9,8	9,8	0,50			0,62

858°C

V	E	I ₂	I ₃	I ₄	I _{calc}
230	228,3		93,6		97,0
201	199,7	71,6			71,6
172	171,1		<u>51,2</u>		52,1
162	161,2			48	46,4
140	139,5	35			35,8
110,9	110,5			24	24,4
108,7	108,4		24		23,7
79,2	78,9	15,1			14,9
49,8	49,7		8		8,18
12,6	12,5	1,67			1,75

TABLEAU X

T°C	Cellule	A (μ A)	B (μ A)	a (μ A/cm)	b (μ A/cm)
700	1	1,5344	0,4919	<u>0,4704</u>	0,1508
807	1	8,1986	4,7476	2,5136	1,4556
692	2	0,9014	0,1751	0,5150	0,1000
800	2	3,6674	2,1330	2,0955	1,2187
720	3	1,2886	0,3721	0,6443	0,1860
782	3	4,9607	1,2779	2,4803	0,6389
812	3	6,1951	2,6370	3,0975	1,3185
858	3	9,9944	7,9488	4,9972	3,9744

- (1) C. WAGNER
Z. Phys. Chem., 1933, 21 B, 25
- (2) J. BLOEM
Philips. Res. Repts, 1958, 13, 167
- (3) F. A. KRÖGER
The Chemistry of Imperfect crystals, North Holland Publishing
Company, Amsterdam, 1964
- (4) G. BROUWER
Philips. Res. Repts, 1954, 9, 366
- (5) H. DÜNWALD et C. WAGNER
Z. Phys. Chem., 1932, 17 B, 467
- (6) J. GUNDERMANN, K. HAUFFE et C. WAGNER
Z. Phys. Chem., 1937, 37 B, 148
- (7) O. BÖTTGER
Ann. Phys., 1952, (6) 10, 232
- (8) F. MARION et A. DUQUESNOY
C. R. Acad. Sci, 1961, 252, 3589
- (9) K. STECKER
Ann. Phys., 1959, (7) 3, 55
- (10) K. P. ZUEV
Sov. Phys. Solid. State, 1959, 1, 703
- (11) R. S. TOTH, R. KILKSON et D. TRIVICH
Phys. Rev., 1961, 122, 482
- (12) M. O'KEEFFE et W. J. MOORE
J. Chem. Phys., 1961, 35, 1324
- (13) E. A. ABLIAISOVA et B. A. TAZENKOV
Neorg. Material, 1969, 5, 858
- (14) C. WAGNER et H. HAMMEN
Z. Phys. Chem., 1938, 40 B, 197
- (15) M. O'KEEFFE et W. J. MOORE
J. Chem. Phys., 1962, 36, 3009
- (16) S. MROWEC et A. STOKLOSA
Bull. Acad. Polon. Sci., 1970, 18, 523
- (17) S. MROWEC et A. STOKLOSA
Bull. Acad. Polon. Sci., 1970, 18, 531
- (18) M. H. ZIRIN et D. TRIVICH
J. Chem. Phys., 1963, 39, 870
- (19) R. S. TOTH, R. KILKSON et D. TRIVICH
J. Appl. Phys., 1960, 31, 1117

- (20) G. GRUBE et A. JEDELE
Z. Elektrochem., 1932, 38, 799
- (21) O. KUBASCHEVSKI et H. EBERT
Z. Elektrochem., 1944, 50, 138
- (22) D. BALESDENT
Thèse, Université de Nancy, 1962
- (23) D. BALESDENT
J. Chim. Phys., 1968, 65, 2159
- (24) A. DUQUESNOY et F. MARION
Bull. Soc. Chim., 1964, 77
- (25) M. HANSEN et K. ANDERKO
Constitution of binary Alloys
Mc Graw-Hill Book Company, New-York, 1958
- (26) E. RAUB
Z. Metallk., 1960, 51, 290
- (27) J. THOMSEN
Thermochemische Untersuchungen
Barth, Leipzig, 1883
- (28) D. G. HILL, B. PORTER et A. S. GILLESPIE
J. Electrochem. Soc., 1958, 105, 408
- (29) K. KIUKKOLA et C. WAGNER
J. Electrochem. Soc., 1957, 104, 379
- (30) D. BALESDENT
C. R. Acad. Sci., 1955, 240, 1884
- (31) C. G. MAIER
J. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, 194
- (32*) S. F. PALGUEV et A. D. NEUIMIN
Trudy. Inst. Elektrokhim. Akad Nauk URSS. Ural, 1960, 1, 111
- (33) B. C. H. STEELE et C. B. ALCOCK
Trans AIME, 1965, 233, 1359
- (34) L. R. BIDWELL
J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 30
- (35) K. M. MYLES et J. B. DARBY
Acta. Met., 1968, 16, 485
- (36) H. DÜNWALD et C. WAGNER
Z. Phys. Chem., 1933, 22 B, 212
- (37) J. GUNDERMANN et C. WAGNER
Z. Phys. Chem., 1937, 37 B, 155

../..

- (38) M. HEBB
J. Chem. Phys., 1952, 20, 185
- (39) C. WAGNER
Proc 7th Meeting. Intern. Com. Electrochem. Thermodyn. and
Kinetics, 1957, p 361
- (40) J. B. WAGNER et C. WAGNER
J. Chem. Phys., 1957, 26, 1597
- (41) W. BIERMANN et H. J. OEL
Z. Phys. Chemie (Frankfurt), 1958, 17, 163
- (42) C. WAGNER et K. GRÜNEWALD
Z. Phys. Chem., 1938, 40 B, 455
- (43) G. TAMMANN et A. SWORYKIN
Z. Anorg. Allg. Chem., 1928, 176, 46
- (44) H. SCHMALZRIED
Z. Elektrochem., 1962, 66, 572
- (45) J. W. PATTERSON, E. C. BOGREN et R. A. RAPP
J. Electrochem. Soc., 1967, 114, 752
- (46) D. T. BRAY et U. MERTEN
J. Electrochem. Soc., 1964, 111, 447
- (47) W. A. FISCHER et D. JANKE
Z. Phys. Chemie (N.F), 1970, 69, 11
- (48) T. Y. TIEN et E. C. SUBBARAO
J. Chem. Phys., 1963, 39, 1041
- (49) D. W. STRICKLER et N. G. CARLSON
J. Am. Ceram. Soc., 1965, 48, 286
- (50) A. M. ANTHONY
C. R. Acad. Sci., 1965, 260, 1936
- (51) B. C. H. STEELE et C. B. ALCOCK
Electromotive force measurements in High temperature systems
The Institution of Mining and Metallurgy, Londres, 1968
- (52) A. BROCHE et R. GIBERT
Bull. Soc. Chim., 1955, 1, 131
- (53) W. J. MOORE et B. SELIKSON
J. Chem. Phys., 1951, 19, 1539
- (54) Y. ADDA et J. PHILIBERT
La diffusion dans les solides
Presses Universitaires de France, Paris, 1966

- (55) M. S. MAIER et H. R. NELSON
Trans AIME, 1942, 147, 39
- (56) A. KUPER, H. LETAW, L. SLIFKIN, E. SONDER et C. T. TOMIZUKA
Phys. Rev., 1955, 98, 1970
- (57) C. L. RAYNOR, L. THOMASSEN et L. J. ROUSE
Trans. Amer. Soc. Metals, 1942, 30, 313
- (58) G. C. KUCZYNSKI
Trans AIME, 1949, 185, 169
- (59) N. A. GJOSTEIN
Trans AIME, 1961, 221, 1039
- (60) J. Y. CHOI et P. G. SHEWMON
Trans AIME, 1962, 224, 589
- (61) W. FELDMANN
Phys. Rev., 1943, 64, 133
- (62) H. NIEKE
Ann. Phys., 1953, 12, 297
- (63) P. A. KOTSYUMAKHA, IA. I. KUTCHNIR et A. V. PERELIGIN
Izvest. Akad. Nauk. URSS, 1964, 28, 1328
- (64) H. L. Mc KINZEE et M. O'KEEFFE
Phys. Lett., 1967, 24 A, 137
- (65) E. FORTIN et F. L. WEICHMAN
Canad. J. Phys., 1966, 44, 1551
- (66) M. WRIGHT
Thèse, Wayne State University, Détroit, 1962
- (67) J. A. ASSIMOS
Thèse, Wayne State University, Détroit, 1965
- (68) R. KUŽEL et F. L. WEICHMAN
Canad. J. Phys., 1970, 48, 2643
- (69) C. A. HOGARTH
Z. Phys. Chem. (Leipzig), 1951, 198, 30
- (70) N. N. GREENWOOD et J.S. ANDERSON
Proc. Roy. Soc., 1952, 215 A, 353
- (71) H. SCHILLING
Ann. Phys., 1955, 16, 84
- (72) K. P. ZUEV
Sov. Phys. Solid. State, 1959, 1, 1007

- (73) A. P. YOUNG et C. M. SCHWARTZ
J. Phys. Chem. Solids, 1969, 30, 249
- (74) G. F. J. GARLICK
Handbuch der Physik, Springer, Berlin 1956
- (75) W. P. JUSE et B. W. KURTSCHATOW
Phys. Z. Sow. Union, 1932, 2, 453
- (76) M. LE BLANC, H. SACHSE et H. SCHÖPEL["]
Ann. Phys., 1933, 17, 334
- (77) F. WAIBEL
Z. Techn. Phys., 1935, 11, 366
- (78) J. S. BLAKEMORE
Semi conductors statistics
Pergamon Press, London, 1962
- (79) F. LOW et D. PINES
Phys. Rev., 1953, 91, 193
- (80) M. ZOUAGHI, M. TAPIERO, J. P. ZIELINGER et R. BURGRAF
Solid. State. Commun., 1970, 8, 1823
- (81) A. G. ZHILICH, J. HALPERN et B. P. ZAKHARCHENYA
Phys. Rev., 1969, 188, 1294
- (82) H. H. ROSENBROCK
Computer, 1960, J3, 175
- (83) H. H. ROSENBROCK et C. STOREY
Computational technics for chemical Engineers
Pergamon Press, London, 1966
- (84) P. KOFSTAD
Non Stoechiometry, Diffusion and Electrical conductivity in
binary Metal oxides
J. Wiley and Sons Inc, New-York, 1972
- (85) K. HAUFFE
Reaktionen in und an festen Stoffen Springer, Berlin, 1966

NOM DE L'ETUDIANT : Jacques DELLACHERIE

NATURE DE LA THESE : Doctorat ès Sciences Physiques

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, 1^e 8 Octobre 1973

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

J. R. HELLUY

